Programme C2D2

Convention de subvention n° 10 MGC S011

Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie

Coordination : Valérie Wathier



Projet :

Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

RAPPORT FINAL

Novembre 2013



d' de | école nationale supérieure architecture grenoble

















Résumé court

Le programme de recherche C2D2-Béton d'Argile Environnemental, subventionné par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, a rassemblé 8 partenaires pendant 3 ans autour de l'objectif de développer des bétons d'argile pour faciliter l'emploi de la terre dans la construction. Des chercheurs de 3 laboratoires (CRAterre-ENSAG, MATEIS-INSA de Lyon, DGCB-ENTPE) ont travaillé en collaboration avec différents acteurs de la filière terre en France : des producteurs de matériaux (groupe CB, AKTERRE), des constructeurs (CARACOL), un centre technique (CTMNC), ainsi qu'avec les Grands Ateliers de Villefontaine, pôle d'enseignement, de recherche et d'expérimentation de la construction en France.

Le défi relevé dans ce projet a été de proposer des solutions innovantes pour transformer la terre crue, une matière première complexe et très variable, en véritables bétons d'argile environnementaux dont la mise en œuvre et les propriétés finales sont maîtrisées.

Pour commencer, un état de l'art des caractéristiques de la terre crue utilisée dans la construction a été réalisé à partir de données issues de la littérature scientifique. Ce travail sera publié à destination des concepteurs et leur donnera les éléments nécessaires au dimensionnement mécanique et énergétique des ouvrages en terre.

Les recherches en laboratoire ont porté sur le transfert des technologies du béton de ciment et des céramiques industrielles vers les bétons d'argile, avec notamment la maîtrise de la granulométrie, l'utilisation de dispersants et superplastifiants et les techniques de coagulation pour durcir le matériau et permettre un décoffrage rapide. Des avancées intéressantes, en cours de publication, ont été réalisées, notamment dans la compréhension de l'impact de dispersants sur la microstructure du matériau et ses propriétés finales.

Un autre axe de recherche a été celui de l'association d'un liant argileux avec des fibres végétales de chènevotte pour développer des matériaux à hautes performances hygrothermiques. Des essais réalisés sur des murs en pisé et en béton d'argile fibré ont permis de démontrer et mesurer l'importance des changements de phase de l'eau dans le comportement hygrothermique de ces matériaux. Ces résultats feront également l'objet d'une publication scientifique.

Pour les acteurs de la filière terre, l'objectif était de concrétiser les innovations proposées pour commercialiser de nouveaux produits et les mettre en œuvre sur des chantiers. Un béton d'argile fluide a été formulé à partir des fines argilo-calcaires issues du lavage des granulats ; une ressource abondante jusqu'à présent inutilisée. Ce nouveau béton d'argile environnemental a été mis en œuvre en octobre 2013 sur le chantier de la Maison des Marais à St Omer (Pas-de-Calais): 60m^3 de béton d'argile ont été produits en centrale à béton, transportés en camion toupie, déversés dans des coffrages et vibrés, de la même manière qu'un béton de ciment. C'est une première en France, pour un béton à base de terre. Une demande d'ATEx de type B a été déposée auprès du CSTB pour valider la réalisation de murs porteurs avec ce même produit sur le chantier de la Maison intergénérationnelle de Manom (Moselle).

De nouveaux produits en béton d'argile allégé à base de fines argilo-calcaires et de chènevotte ont été proposés : des briques isolantes et des panneaux vissables que l'on peut couler et démouler aussitôt, sans stabilisant. Les produits obtenus sont très prometteurs. Ils pourront être produits industriellement et commercialisés.

Short summary

The C2D2- Environmental-Clay-based Concrete research program, funded by the Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy, brought together eight partners for 3 years around the goal of developing clay-based concretes in order to facilitate the use of earth for construction. Researchers from three laboratories (CRAterre-ENSAG, MATEIS-INSA Lyon, DGCB-ENTPE) worked in collaboration with various players from the earth sector in France: material producers (CB group, AKTERRE), manufacturers (CARACOL), a technical center (CTMNC), as well as Grands Ateliers from Villefontaine which is an education, research and experimental construction center in France.

The challenge of this project was to propose innovative solutions to transform raw earth, a complex and highly variable raw material, in genuine environmental clay-based concretes whose implementation and final properties are controlled.

First, a state of the art of the characteristics of the raw earth used in construction was carried out using data from scientific literature. This work will be published for designers and will give them the necessary information for the mechanical and energy efficiency dimensioning of earthworks.

Laboratory research has focused on cement concrete and industrial ceramics technology transfer towards a clay-based concrete. In particular, the control of the granulometry, the use of dispersants and superplasticizers as well as coagulation techniques to harden the material and enable a rapid removal of the formwork. Exciting developments have been made which are in the process of being published. These include the understanding of the impact of dispersants on the microstructure of the material and its final properties.

Another line of research was that of the combination of a clay binder with hemp vegetable fibers in order to develop materials with high hygrothermal performance. Tests on rammed earth walls and fiber-clay-based concrete helped to demonstrate and measure the importance of phase changes of water in the hygrothermal behavior of these materials. These results will also be the subject of a scientific publication.

For the players of the earth sector, the goal was to achieve the proposed innovations in order to commercialize the new products and implement them on construction sites. A fluid clay-based concrete was formulated from argilo-calcareous fines derived from aggregate washing ; an abundant resource so far unused. This new environmental clay-based concrete was implemented in October 2013 on the site of the museum "Maison des Marais" in St Omer (Pas-de-Calais) : 60m^3 clay-based concrete were produced in a batching plant, transported in a mixer truck, poured into molds and vibrated in the same way as cement concrete. This is a first experience in France for an earth based concrete. An ATEx type B request has been made upon the CSTB to validate the implementation of load-bearing walls with the same product at the “Maison Intergénérationnelle” site in Manom (Moselle).

New lightened clay-based concrete products made out of argilo-calcareous fines and hemp have been proposed: insulating bricks and screwable panels that can be cast and unmold immediately without stabilizer. The obtained products are very promising. They can be industrially produced and marketed.

Programme C2D2

Convention de subvention n° 10 MGC S011

Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie

Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Synthèse à destination des responsables des politiques publiques

Novembre 2013

Coordination : Mariette Moevus / Laetitia Fontaine / Romain Anger / Patrice Doat - CRAterre-ENSAG



école nationale supérieure d'architecture de grenoble

















Le projet de recherche Béton d'Argile Environnemental (BAE) a été financé par le Ministère de l'Écologie, du Développement durable, et de l'Energie dans le cadre du programme incitatif C2D2 (Concevoir et Construire pour le Développement Durable).

Ce projet, initié en décembre 2010, se termine en décembre 2013. Il a rassemblé 8 partenaires de recherche et industriels :
- le laboratoire CRAterre de l'ENSAG (responsable scientifique)
- le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon
- le département DGCB de l'ENTPE
- les Grands Ateliers (Villefontaine)
- le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC)
- l'entreprise Carrières du Boulonnais
- l'entreprise AKTERRE (producteur de matériaux de construction)
- l'entreprise CARACOL (constructeur en terre crue)

Le présent document correspond à la synthèse finale à destination des responsables des politiques publiques.

PROBLÉMATIQUE **4**

OBJECTIFS **4**

PRINCIPAUX RÉSULTATS **5**
GROUPE DE TRAVAIL 1 - CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES ET MÉCANIQUES DE LA TERRE CRUE 5
GROUPE DE TRAVAIL 2 - INNOVATION 5
GROUPES DE TRAVAIL 3 ET 4 - VALORISATION DE CO-PRODUITS DE CARRIÈRES / TRANSFERT DE TECHNOLOGIE 6

VALORISATION **7**
CONSÉQUENCES ET APPLICATIONS CONCRÈTES 7
COMMUNICATION DES RÉSULTATS 8

BILAN ET PROPOSITIONS **9**
LA DEMANDE SOCIALE À L'ORIGINE DU PROJET 9
BILAN COLLECTIF 10
Un programme ambitieux pour des moyens revus à la baisse *10*
Collaboration entre les acteurs du projet *10*
Capitalisation de données scientifiques *10*
Production scientifique et publications *10*
Nouveaux produits / nouvelles techniques *11*
PROPOSITIONS 11
Un consortium d'acteurs pour le développement des bétons d'argile environnementaux... .... *11*
Des collaborations plus ciblées... .... *11*
Une recherche à inscrire dans la durée *11*

Problématique

La terre est un matériau à changement de phase naturel, localement disponible, à faible énergie grise et recyclable. Ces qualités en font un matériau de construction d'avenir. La physique et la mécanique de la matière divisée (et ultra divisée) sont des domaines en plein essor. L'éclosion des nanosciences offre un nouvel éclairage sur les comportements mécaniques, thermiques, hygrométriques et rhéologiques du matériau terre, en particulier aux échelles physico-chimiques les plus fines des argiles.

A cet apport de connaissances théoriques s'ajoute un savoir-faire industriel très élaboré pour la mise en oeuvre de matériaux offrant de nombreux points communs avec la terre, véritable béton d'argile. Ainsi, les méthodes appliquées à la confection de bétons de ciment toujours plus performants d'une part et celles appliquées au coulage des crus des céramiques industrielles d'autre part sont transférables au matériau terre.

D'autre part, le marché spécialisé de la construction en terre s'organise et se développe rapidement. A cela s'ajoute une demande sociétale toujours plus forte qui conduit par exemple les industriels de la brique cuite à proposer des briques crues. Les carrières de granulats souhaitent quant à elles valoriser leurs importants volumes de coproduits de carrières (fines argilo-calcaires). Les conditions sont donc réunies pour mettre en place à l'échelle nationale, à l'instar de la filière bois, une filière terre qui s'appuie sur des bases scientifiques et techniques approfondies.

L'enjeu scientifique réside notamment dans une meilleure compréhension des propriétés mécaniques et thermiques du matériau terre en liaison avec son comportement hygrométrique d'une part et une meilleure connaissance des systèmes argile/eau en vue du coulage du matériau terre à l'état liquide d'autre part. Il réside également dans une meilleure compréhension de la cohésion du matériau et de l'amélioration de cette cohésion par ajout de polymères : les nanocomposites argile/polymère sont, de ce point de vue, exemplaires.

Dans ce contexte, le programme de recherche C2D2-Béton d'Argile Environnemental a pour objectif de développer des bétons d'argile pour faciliter l'emploi de la terre dans la construction. Le projet a rassemblé des chercheurs de 3 laboratoires (CRAterre-ENSAG, MATEIS-INSA de Lyon, DGCB-ENTPE), et différents acteurs de la filière terre en France, avec des producteurs de matériaux (groupe CB, AKTERRE), des constructeurs (CARACOL) et un centre technique (CTMNC). La plateforme des Grands Ateliers de Villefontaine a permis de faciliter le transfert des nouveaux matériaux développés et de leurs procédés de mise en oeuvre vers le terrain, grâce à des expérimentations à l'échelle 1.

Objectifs

Les bétons d'argile, à l'instar des bétons de ciment, sont des matériaux constitués d'un liant (ici, l'argile) et de grains (sables, graviers,...). La principale matière première utilisée pour formuler ces bétons d'argile est la terre crue, qui contient déjà par nature un liant argileux plus ou moins cohésif, et des grains de différentes tailles et en proportions variables. Le défi relevé dans ce projet a été de proposer des solutions innovantes pour transformer cette matière première complexe et variable en véritables bétons d'argile dont la mise en oeuvre et les propriétés finales sont maîtrisées : des bétons fluides et décoffrables après coulage dans des banches ; des bétons terre-chanvre à hautes performances hygro-thermiques ; des enduits, mortiers ou bétons d'argile-biopolymères aux propriétés mécaniques et hydriques maîtrisées.

Les recherches en laboratoire ont porté sur le transfert des technologies du béton de ciment et des céramiques industrielles vers les bétons d'argile, avec notamment la maîtrise de la granulométrie, l'utilisation de dispersants et superplastifiants, les techniques de coagulation utilisées dans le domaine des céramiques pour durcir le matériau et permettre un démoulage rapide. Un autre axe de recherche a été celui de l'association d'un liant argileux avec des fibres végétales de chènevotte. Les bétons terre-chanvre obtenus couvrent une large gamme de comportements hygro-thermiques.

Pour les partenaires acteurs de la filière terre, l'objectif était de concrétiser les innovations proposées pour commercialiser de nouveaux produits et les mettre en oeuvre sur des chantiers. Les Carrières du Boulonnais avaient également l'objectif de valoriser 8 000 000 de tonnes de fines argilo-calcaires (FAC) issues du lavage des granulats en carrière et jusqu'à présent inutilisées.

Le rôle des Grands Ateliers a été de faciliter le transfert entre les partenaires, en leur donnant la possibilité d'expérimenter à l'échelle du chantier les dernières innovations, pour confronter les avancées faites en laboratoire à la réalité de la mise en oeuvre sur le terrain.

Principaux résultats

Ce projet était ambitieux dans sa forme autant que dans le fond : faire travailler ensemble des partenaires aux compétences et centres d'intérêt très divers, attendre des laboratoires des avancées significatives sur plusieurs axes de recherche différents, transférer les innovations prometteuses à l'échelle du chantier, mettre au point des produits commercialisables, et tout cela en 3 ans avec des moyens limités... le pari était de taille. Bien que tous les objectifs n'aient pas été atteints, des résultats significatifs ont été obtenus, ouvrant la voie à de futurs travaux de recherche et développement.

Groupe de travail 1 – Caractéristiques thermiques et mécaniques de la terre crue

La première tâche effectuée dans le projet est un **état de l'art des caractéristiques de la terre crue dans la construction**, réalisé à partir de données issues de la littérature scientifique. Ce travail sera publié à destination des concepteurs, et leur donnera les éléments nécessaires au dimensionnement des ouvrages en terre, à la fois d'un point de vue mécanique et énergétique.

L'influence de la teneur en eau sur les performances mécaniques de la terre crue a été caractérisée par des essais de résisance à la compression sur des éprouvettes en pisé. La résistance à la rupture augmente depuis l'état humide (juste après la mise en oeuvre) jusqu'à l'état sec (après traitement à 105°C), en raison d'une teneur en eau de plus en plus faible et des forces capillaires de plus en plus fortes qui contribuent à la cohésion du matériau. Aux forces capillaires s'ajoutent les forces de frottement entre les grains, sensibles également à la teneur en eau, et vraisemblablement une cristallisation des sels dissous.

Des essais hygrothermiques réalisés sur d'un muret en pisé, représentatif du pisé traditionnel de la région dauphinoise, ont permis de mettre en évidence **l'importance capitale des changements de phase dans le comportement hygrothermique de la terre crue et des bétons d'argile, alors que les calculs réglementaires actuels l'ignorent et considèrent ces effets négligeables**. Le comportement hygrothermique d'un muret à l'échelle 1 en pisé a été caractérisé dans un dispositif à double enceinte. Un écart important est mis en évidence entre les résultats expérimentaux et une simulation simple négligeant le caractère hygroscopique du matériau. Cet écart est attribuable aux changements de phase de l'eau contenue dans la terre.

Groupe de travail 2 – Innovation

La tâche 4, intitulée « **élaboration de nouveaux matériaux composites terre / fibres végétales** », a permis de déterminer précisément le mode d'élaboration des éprouvettes ainsi que les formulations terre / chènevotte types en fonction des terres types. Le suivi des teneurs en eau pendant le séchage et les isothermes de sorption ont été effectués. Les propriétés mécaniques et thermiques ont été caractérisées en fonction de différents dosages en terre et chanvre et pour différents types de mise en oeuvre. L'influence de l'hygrométrie sur les caractéristiques mécaniques et thermiques des mélanges a été étudié grâce à une caractérisation de la sensibilité des matières premières à l'humidité relative. Des essais hygrothermiques ont été menés sur des murs-éprouvettes dans une double-enceinte, ce qui a permis de simuler le comportement de murs soumis à des variations de conditions climatiques (température et humidité) extérieures. Ces essais ont permis de mettre en évidence le rôle primordial des changements de phase de l'eau au sein de la terre crue (pisé) et des composites terre / chènevotte : cela confère aux murs un comportement qui approche celui d'un mur isolant, alors que les conductivités thermiques de ces matériaux sont bien supérieures à celles de matériaux isolants.

La tâche 5, intitulée « **dispersion et coagulation des boues d'argile** », a permis d'établir dans un premier temps **une bibliographie détaillée relative au comportement viscoélastique et rhéologique des systèmes argile/eau**. Dans un deuxième temps, l'influence du pH sur la viscosité de matériaux types a été étudié en détail, et l'effet de plusieurs dispersants des argiles sur la viscosité d'une boue de terre naturelle (dispersant et dosage optimal) a été comparé. **Quel que soit le dispersant industriel utilisé, les réductions de viscosité obtenues sont importantes. Une conséquence pratique de la dispersion des argiles est l'augmentation d'un facteur compris entre**

1,5 et 2 des résistances mécaniques en compression. Des recherches ont commencé sur l'utilisation des tanins comme dispersants des argiles. Ces molécules ne sont pas encore suffisamment maîtrisées pour permettre un transfert de leur utilisation dans la construction.
La problématique de la coagulation, ou transition liquide-solide, a été abordée sous le seul aspect de la gélification physique, i.e. variation du pH et de la force ionique. Les variations de viscosité et surtout de seuil d'écoulement restent modestes. L'objectif de produits débanchables sur quelques jours semble donc peu réaliste en utilisant cette méthode seule. Ce constat est renforcé par la très grande variabilité des matières premières. La voie de la polymérisation / réticulation in situ d'une boue d'argile dispersée prévue initialement dans le projet n'a pas pu être explorée par manque de moyens financiers et humains. Elle fait l'objet d'un doctorat financé par ailleurs qui a débuté en novembre 2013.

La tâche 6, intitulée « **élaboration de nouveaux liants argiles / biopolymères** », a permis d'établir les conclusions suivantes. L'étude rhéologique s'est révélée très utile pour préparer la mise au point de protocoles d'élaboration de composites. La caroube et la gomme de guar diminuent la fluidité des suspensions. Cette diminution est quasiment proportionnelle à la quantité de biopolymère. Cela se traduit par une augmentation de la demande en eau pour la mise en oeuvre de composites à consistance fixe. Les dispersants sont compatibles avec la caroube dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère ; ils n'annulent pas non plus l'effet gélifiant de la caroube. Les caractérisations des différents composites élaborés montrent que la densité sèche est un paramètre déterminant pour les propriétés mécaniques, et qu'elle dépend principalement de la demande en eau des mélanges à la mise en oeuvre. Comme il a été montré précédemment que les biopolymères étudiés (caroube, gomme de guar) font augmenter la demande en eau lors de la mise en oeuvre, ils conduisent logiquement à une diminution de la densité finale des composites, ce qui est préjudiciable pour les propriétés mécaniques.

Groupes de travail 3 et 4 - Valorisation de co-produits de carrières / Transfert de technologie

Plusieurs bétons d'argiles ont été formulés dans le cadre de ce projet pour différentes applications : murs porteurs, dalles non porteuses, briques allégées, panneaux, etc.

Le produit phare du projet est un **béton d'argile formulé à partir des fines argilo-calcaires** des Carrières des Boulonnais, qui a donné lieu à la réalisation d'un chantier pilote représentant un volume de 60m^3 de matériau. Ce béton a une consistance à la mise en oeuvre similaire à celle d'un béton de ciment, ce qui lui permet de passer en centrale à béton, d'être transporté en camion toupie et déversé dans des banches grâce à une pompe de levage. **Le matériau est donc fluide, aisé à mettre en oeuvre avec des moyens courants et bien maîtrisés, et ne fissure pas au séchage.** C'est une première en France, pour un béton à base de terre. Les clés : une granulométrie optimisée, un dispersant adapté et bien dosé, et un faible pourcentage de ciment pour permettre le décoffrage. Si **les principes de formulation des bétons de ciment ont été appliqués avec succès** pour atteindre une consistance cible maîtrisée, les pistes envisagées pour durcir le matériau par coagulation ne sont pas assez mûres pour être transférées à l'échelle du chantier, ce qui justifie l'utilisation d'un faible pourcentage de ciment (3%) pour pemettre un décoffrage rapide.
Ce béton d'argile a été mis en oeuvre au mois d'octobre 2013 sur le chantier pilote de la Maison des Marais, un nouveau musée à St Omer (Pas-de-Calais) qui ouvrira ses portes en 2014. Le matériau a permis de réaliser des modules qui contiendront des aquariums, des maquettes des écrans, etc. dans la salle principale d'exposition. **Une demande d'ATEx a été déposée auprès du CSTB pour valider la réalisation de murs porteurs** avec ce même produit dans le projet de maison intergénérationnelle de Manom (57).

D'autres formulations de béton d'argile pour murs porteurs ont été mises au point lors de ces trois années. L'utilisation de la terre à pisé de Brézins (AKTERRE) et des FAC (CB) ont donné de bons résultats avec une très faible stabilisation au ciment (3%). Plusieurs chantiers ont été réalisés par CARACOL avec ces produits innovants, avec l'outillage et la technologie de mise en oeuvre des bétons de ciment (aiguille vibrante, coffrages à béton, etc.). **Les formulations se sont affinées au cours du projet BAE, avec notamment une meilleure prise en compte de la granulométrie, l'utilisation de dispersants et de plus faibles teneurs en eau à la mise en oeuvre**. La liste des chantiers réalisés est donnée dans la partie Valorisation.

Les recherches sur les composites terre-chanvre menées à l'ENTPE ont abouti à **différents produits comme la brique de terre-chanvre ou le mégabloc**. Ces matériaux, réalisés avec des dosages de

l’ordre de 10% de chanvre pour 90% de terre, donnent de bon résultats mécaniques et sont surtout d'excellents régulateurs hygrothermiques. La taille des briques peut varier pour donner naissance à d’autres produits comme le mégabloc qui serait le cousin des grosses bottes de pailles ou des pierres du Gar sorties brutes de carrière. **Ce mégabloc pourrait être utilisé comme élément porteur tout en ayant de très bonnes performances d’isolation et de régulation hygrothermique.** De la même manière, la taille de cette brique peut réduire pour être utilisée comme des hourdis sur plancher bois.

L’entreprise AKTERRE commercialise actuellement un produit à base de chaux-chanvre qui est projeté sur des ossatures bois ou en isolation (intérieur/extérieur). Les formulations de terre-chanvre mises au point lors du programme de recherche BAE sont tout à fait adaptées à ce type de mise en oeuvre. L’utilisation de dispersant diminue la quantité d’eau utilisée lors de la pose et favorise donc un séchage plus rapide.

Un dernier produit a été testé lors du festival Grains d’Isère 2013 : **le placoterre**. Ce type de matériau est actuellement produit et commercialisé par l’entreprise allemande CLAYTEC. Dans notre cas, l’innovation se trouve dans le mélange de terre-chanvre à différents dosages et dans l’utilisation de dispersant afin de faciliter la production de ce matériau. **Différents panneaux vissables peuvent être produits avec des dosages en chanvre adaptés pour apporter soit de la résistance thermique soit de l'inertie thermique.** Ces panneaux de terre sont simplement vissés sur une ossature (doublage, cloison...) et prêts à recevoir un enduit ou une plaque de plâtre.

Valorisation

Conséquences et applications concrètes

Le projet BAE a permis aux entreprises partenaires de formuler plusieurs bétons d'argiles pour différents chantiers, avec suivant les cas une meilleure prise en compte de la granulométrie, l'utilisation de dispersants et des formulations de BAE à faible teneur en eau et non stabilisés :

- Modules d'exposition à la Maison des Marais, St Omer (Pas-de-Calais) : environ 60m3 de béton d'argile à base de FAC, stabilisé à 3% de ciment, fabriqué en centrale de préfabrication, transporté en camion toupie, déversé dans des coffrages à béton grâce à une pompe de levage et vibré à l'aiguille vibrante.

- Dalle chauffante, Haute-Luce (Savoie) : réalisée en 3 couches de bétons d'argiles stabilisés formulé à partir de FAC et de terre de Brézins, avec un traitement de surface à l'huile de lin. Les tuyaux du réseau de chauffage sont noyés dans la première couche.

- Dalle à forte inertie thermique, Lausane (Suisse) : réalisée en trois couches de béton d'argile stabilisé formulé à partir d'une terre locale, avec un traitement de surface à l'huile de lin.

- Chantier de rénovation de murs en pisé, Vinay (Isère) : reprise de fissures en béton d'argile environnemental non stabilisé à base de terre locale, coulé dans les fissures fermées par un coffrage.

- Chantier de rénovation d'une ferme en pisé, Paladru (Isère) : réalisation d'arases en béton d'argile environnemental à base de terre de Brézins, coulé dans des coffrages et vibré.

- Murs porteurs pour pavillons, St Didier s/ Aubenas (Ardèche) : béton d'argile formulé avec la terre locale et des granulats de pouzzolane, stabilisé à 3% de ciment.Ce chantier a permis de tester différents moyens de production (mini-centrale de chantier, godet malaxeur, malaxeur planétaire, tractopelle, grue, etc.).

- Murs porteurs dans un bloc ferme-habitation, Sassenage (Isère) : béton d'argile à base de terre de Brézins et sable à béton.

- Projet de maison intergénérationelle, Manom (Moselle) : une demande d'ATEX de type B est en attente de validation auprès du CSTB pour la réalisation de murs porteurs avec le BAE mis au point pour la Maison des Marais.

Communication des résultats

Les résultats de recherche ont été présentés et publiés à plusieurs occasions depuis le début du projet:

- **Communication orale** : « Axes de recherche, projet BAE (Béton d'Argile Environnemental) » présentée par Romain Anger (CRAterre-ENSAG) lors de la "Journée terre crue - Les conditions de réussite de la terre crue - Caractérisation et règles professionnelles" organisée par le CTMNC à Ester Technopole, Limoges, le 18 octobre 2010.

- **Communication orale et article** : « Béton d'argile environnemental : un matériau innovant » (auteurs : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) présenté lors de la journée thématique « Ecomatériaux pour la construction » organisée le 30 juin 2011 à l'INSA de Lyon par Mecamat (groupe français de mécanique des matériaux), Amac (association pour les matériaux composites) et l'INSA de Lyon.

- **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** (Ed Ben Obinero Uwakweh, 2011) : « Environmental clay concrete: an innovative material » (auteurs : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, L. Arnaud, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) présenté lors de la conférence internationale « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organisée du 1er au 4 novembre 2011 à Hanoi (Vietnam) par International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries.

- **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** (Ed. Ben Obinero Uwakweh, 2011, pp. 127-131) : « Building material based on earth and plant particles » (auteurs : L. Arnaud, C. Barras) et présenté lors de la conférence internationale « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organisée du 1er au 4 novembre 2011 à Hanoi au Vietnam sous les auspices du International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries.

- **Poster** : « environmental clay concrete » (auteurs : M. Moevus, L. Ronsoux, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon, L. Fontaine, R. Anger) présenté lors du « workshop on ceramic processing science » entre le laboratoire MATEIS-INSA de Lyon et le STEPS - Politecnico di Torino, et soutenu par le JECS TRUST (fond européen créé par la Société Européenne de Céramiques, le Journal of the Europ. Ceram. Soc. et Elsevier) à Bardonecchia en Italie les 19 et 21 janvier 2012.

- **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** : « poured earth as a concrete » (auteurs : L. Ronsoux, M. Moevus, Y. Jorand, S. maximilien, C. Olagnon, R. Anger, L. Fontaine) présenté lors de la 11ème conférence internationale sur l'étude et la conservation des architectures de terre Terra 2012 à Lima au Pérou du 22 au 27 avril 2012.

- **Article, poster et publication dans les actes de la conférence** : « hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction : a literature review » (auteurs : M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine) présenté lors de la 11ème conférence internationale sur l'étude et la conservation des architectures de terre Terra 2012 à Lima au Pérou du 22 au 27 avril 2012.

- **Communication orale** : « Environmental Clay Concrete : an innovative material » présentée par Anne-Monique Bardagot (CRAterre-ENSAG) lors de la COnference on Earth Architecture à Hangzhou (Chine), en décembre 2011.

- **Article en cours pour soumission au journal** *Applied Clay Science* : "Effect of a dispersant on the mechanical behavior of a model mortar based on clay binder" (auteurs : M. Moevus, Y. Jorand, C. Olagnon, S. Maximilien, R. Anger).

- **Article, poster et publication dans les actes de la conférence** : « Comportement de murs en pisé soumis à une compression localisée » (auteurs : T.T. BUI, S. MAXIMILIEN, R. ANGER, A. LIMAM) présentée par Sandrine Maximilien (INSA de Lyon) lors des 31èmes rencontres universitaires de l'AUGC du 29 au 31 mai, Cachan.

Bilan et propositions

Les partenaires se sont réunis le 14 novembre 2013 pour la dernière réunion de coordination du projet. Ils ont établi ensemble un bilan du projet.

La demande sociale à l'origine du projet

Les attentes de chaque partenaire dans ce projet Béton d'Argile Environnemental ont été réexprimées. Elles illustrent une demande sociale à l'origine du projet BAE. Pour les acteurs de la filière terre (CRAterre-ENSAG, CARACOL, groupe CB, AKTERRE), les attentes peuvent se regrouper en quatre points:

- **contribuer à une structuration de la filière terre crue**[1] en faisant collaborer différents acteurs (entreprises, laboratoires, centre technique, ...)
  + proposer des sujets de recherche en accord avec les probématiques des professionnels
  + faire bénéficier les professionnels de la filière des avancées scientifiques
  + faire travailler ensemble des producteurs de matériaux et des constructeurs

- **capitaliser les connaissances scientifiques sur les propriétés de la terre crue**, pour que ce matériau soit mieux accepté et pris en compte dans la conception des ouvrages :
  + besoin de valeurs fiables de propriétés mécaniques, thermiques et hygroscopiques ;
  + besoin de données scientifiques mettant en évidence le comportement hygrothermique particulièrement intéressant de la terre crue ;

- **développer de nouveaux produits** pour enrichir l'offre de produits à base de terre crue sur le marché de la construction écologique :
  + des bétons à faible impact environnemental pour murs et dalles ;
  + des produits préfabriqués (briques allégées, plaques pour ossatures, ...) ;

- **baisser les coûts de production** pour démocratiser la construction en terre :
  + faciliter les mises en œuvre pour réduire les coûts de main d'oeuvre, en développant notamment des bétons d'argile coulables et décoffrables, ou en proposant des produits préfabriqués ;
  + valoriser des co-produits de carrières disponibles en grande quantité.

Ces attentes font appel à une forte implication des laboratoires de recherche, d'une part pour enrichir la compréhension scientifique de la terre crue dans le domaine de la construction, un sujet quasiment absent des recherches en sciences de matériaux jusqu'à présent ; et d'autre part pour proposer des innovations permettant de développer des produits faciles à utiliser et performants.

Pour les laboratoires de recherche impliqués, les attentes principales sont :

- **produire des résultats scientifiques permettant de mieux maîtriser le matériau terre :**
  + faire un bilan des connaissances actuelles ;
  + caractériser le liant de la terre crue composé principalement d'argiles et d'oxydes ;
  + caractériser et modéliser le comportement hygrothermique ;

- **creuser des pistes d'innovation** :
  + transfert de connaissances des domaines du béton de ciment et des céramiques industrielles vers la construction en terre ;
  + nouveaux liants argiles / biopolymères ;

- **publier les résultats de recherches** :
  + articles dans des revues scientifiques ;
  + mémoire de doctorat ;

[1] Lire à ce sujet : "La filière terre crue en France : enjeux, freins et perspectives" par Elvire LEYLAVERGNE, mémoire du DSA-Architecture de terre, ENSA-Grenoble, 2012.
Disponible en ligne : http://www.asterre.org/component/attachments/download/98

Bilan collectif

Un programme ambitieux pour des moyens revus à la baisse

☺ Le programme proposé lors de la définition du projet était vaste et ambitieux, faisant intervenir de nombreux partenaires aux activités différentes et visant de nombreux objectifs. Le projet ainsi défini a suscité beaucoup d'intérêt chez les partenaires qui se sont fortement impliqués, et beaucoup d'attentes de leur part.

☹ Malheureusement les moyens alloués ont été revus à la baisse, d'abord parce que le budget alloué par le ministère a été réduit, ne permettant pas le financement de deux thèses de doctorat comme cela était prévu ; ensuite parce que le responsable du projet à l'ENTPE/DGCB, qui est aussi spécialiste du comportement hygrothermique de matériaux à fibres végétales, a quitté son poste en cours de projet et n'a pas pu être remplacé.

Collaboration entre les acteurs du projet

☺ Les résultats du projet ont été présentés dans ce rapport et montrent que les collaborations entre les différents acteurs ont porté leurs fruits. Le chantier pilote de St Omer en est un bel exemple : la formulation du béton d'argile utilisé pour ce chantier a été mise au point conjointement par l'entreprise CARACOL et le groupe CB sur la base d'une meilleure compréhension du rôle des argiles, de la granulométrie et de l'utilisation de dispersants grâce aux études menées à l'INSA, à l'ENTPE et au CTMNC. Des prototypes réalisés aux Grands Ateliers ont permis d'affiner et de valider la formulation.

☹ Les partenaires reconnaissent une certaine difficulté à travailler avec des acteurs de métiers différents, qui fonctionnent avec des échelles de temps différentes : les chercheurs ont besoin de temps pour produire des résultats scientifiques et des analyses fiables qui amènent de nouveaux éléments de compréhension ; les producteurs de matériau et les constructeurs ont besoin de mettre au point des bétons d'argile et des techniques de mise en oeuvre rapidement pour répondre à des cahiers des charges bien précis en temps limité. Les différents acteurs ont mis du temps à se connaître et se comprendre. Ils ont la sensation en fin de projet que de nouvelles collaborations intéressantes pourraient voir le jour, maintenant qu'une certaine reconnaissance mutuelle est établie.

Capitalisation de données scientifiques

☺ L'état de l'art réalisé sur les propriétés de la terre crue dans la construction est considéré par les partenaires comme un résultat important pour la filière terre et qu'il faut valoriser. Il doit être repris et simplifié pour être diffusé auprès des constructeurs et des bureaux d'étude. Ce travail est prévu par le laboratoire CRAterre et sera financé par ailleurs.

☹ Peu de nouvelles données scientifiques ont été produites pour enrichir et compléter cet état de l'art. Le besoin d'avancer dans la compréhension scientifique du rôle de l'eau et du réseau poreux sur les différentes propriétés du matériau reste entier.

Production scientifique et publications

☺ Pour pallier le manque de ressources humaines et financières, le laboratoire MATEIS de l'INSA a proposé plusieurs sujets de stages et de projets de fin d'étude à des élèves ingénieurs. Cela a permis d'entamer des travaux sur les différents sujets de recherche proposés dans le projet BAE. Quelques résultats scientifiques intéressants ont été obtenus et présentés dans différents congrès (voir plus haut la liste des communications effectuées). Deux publications dans des revues scientifiques à comité de lecture sont en cours de rédaction.

☹ Les chercheurs impliqués dans le projet (doctorant, post-doc et chercheurs en poste) sont déçus de n'avoir pu que survoler les différents sujets de recherche. Cela est en grande partie dû au manque de ressources humaines : le doctorant a dû s'impliquer dans 2 laboratoires (INSA / ENTPE) sur des thématiques différentes, alors qu'il était prévu 2 sujets de thèse ; les chercheurs ont encadré plusieurs étudiants pour faire avancer leurs recherches, mais les résultats obtenus sont de moins bonne qualité et moins approfondis que s'ils avaient été traités par une personne ou une équipe à plein temps. Cette manière de travailler n'est pas satisfaisante pour les chercheurs.

Nouveaux produits / nouvelles techniques

☺ De nouveaux bétons d'argile ont été formulés dans le cadre du projet BAE (dont un qui pourrait bientôt être validé par une ATEx du CSTB) et des produits préfabriqués ont été proposés. Les acteurs de la filière terre crue ont acquis une expertise et des connaissances utiles pour la formulation de nouveaux produits. L'entreprise CARACOL est de plus en plus sollicitée pour réaliser des chantiers avec des bétons d'argile.

☹ A la fin du projet, aucun dispersant ni coagulant vraiment naturel n'a été identifié pour répondre aux besoins de mise en oeuvre. Les bétons d'argile formulés utilisent des dispersants de l'industrie chimique et des liants minéraux comme le ciment pour durcir le matériau après coulage.

Propositions

Il est important pour les partenaires du projet BAE de maintenir et faire vivre les liens qu'ils ont établi au cours de ces 3 ans. Ils souhaitent trouver de nouvelles opportunités pour travailler ensemble, mais envisagent de fonctionner différemment.

Un consortium d'acteurs pour le développement des bétons d'argile environnementaux…

Ils souhaitent faire vivre un consortium avec des rencontres annuelles et une diffusion d'informations sur les avancées respectives des différents acteurs, plutôt que de monter des projets larges et ambitieux mais ponctuels, comme cela a été le cas avec le C2D2. Ils ont besoin pour cela de financements pour l'organisation de ces rencontres, les déplacements des acteurs, la participation à des congrès, la publication et la diffusion des avancées scientifiques et techniques au sein de la filière des matériaux biosourcés.

Des collaborations plus ciblées…

Les prochaines collaborations entre partenaires sont envisagées sur des projets ciblés avec un nombre réduit de partenaires, pour une coordination plus efficace. Ces projets pourraient, par exemple, voir le jour autour d'un sujet de thèse avec pour objectif de mieux comprendre le matériau pour développer des innovations, ou bien s'orienter sur le développement d'une gamme de produits par les professionnels avec une implication limitée des laboratoires.

Une recherche à inscrire dans la durée…

Pour les laboratoires de recherche, il est important à l'issue du projet BAE de développer une ligne scientifique qui s'inscrive dans la durée, pour qu'un travail de fond puisse se faire et amener de nouvelles connaissances scientifiques qui répondent aux besoins exprimés par les professionnels (par exemple : compréhension du rôle de l'eau sur les différentes propriétés du matériau, maîtrise de produits naturels dispersants ou coagulants). Ils ont besoin pour cela de financements de thèses de doctorat et d'équipements de laboratoire.

Programme C2D2

Convention de subvention n° 10 MGC S 011

Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie

Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Rapport scientifique
(EN FRANCAIS)

Décembre 2013

Coordination : Mariette Moevus / Laetitia Fontaine / Romain Anger / Patrice Doat - CRAterre-ENSAG



école nationale supérieure d' architecture de grenoble

















Le projet de recherche Béton d'Argile Environnemental (BAE) est financé par le Ministère de l'Écologie, du Développement durable, et de l'Energie dans le cadre du programme incitatif C2D2 (Concevoir et Construire pour le Développement Durable).

Le présent document correspond au rapport scientifique du projet de recherche.

Le projet Béton d'Argile Environnemental, initié en décembre 2010, a rassemblé 8 partenaires de recherche et industriels pour un programme de 3 ans :
- le laboratoire CRAterre de l'ENSAG (responsable scientifique)
- le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon
- le département DGCB de l'ENTPE
- les Grands Ateliers de Villefontaine
- le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC)
- le groupe Carrières du Boulonnais
- l'entreprise AKTERRE (fabricant de matériaux écologiques à base d'argile)
- l'entreprise CARACOL (constructeur en terre crue)

INTRODUCTION **3**
PROBLÉMATIQUE 3
Objectifs *3*
Acteurs partenaires *4*
Méthodologie *4*

GT1 - CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES ET MÉCANIQUES **6**
TÂCHE 1 - ETAT DE L'ART DES CARACTÉRISTIQUES DE LA TERRE CRUE 7
TÂCHE 2 - INFLUENCE DE LA DENSITÉ, DE L'ORGANISATION DU RÉSEAU POREUX ET DE L'HYGROMÉTRIE SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES ET THERMIQUES 9
Choix et caractérisation des matériaux types (JALON 1) *9*
Comportement hygrométrique du matériau terre (JALON 2) *9*
Comportement mécanique en fonction de l'humidité (JALON 3) *10*
TÂCHE 3 - TESTS HYGROTHERMIQUES À L'ÉCHELLE 1 12

GT2 - INNOVATION **13**
TÂCHE 4 - ELABORATION DE COMPOSITES TERRE / FIBRES VÉGÉTALES 14
Formulation et caractérisation de composites terre-chènevotte (JALONS 4 et 5) *14*
Comportement hygrothermique *16*
TÂCHE 5 - DISPERSION / COAGULATION DES BOUES D'ARGILE 18
Bibliographie relative au comportement rhéologique et viscoélastique des systèmes argile-eau (JALON 6) *18*
Effet du pH sur la viscosité de matériaux types (JALON 7) *18*
Effet de dispersants sur la viscosité de suspensions d'argile (JALON 8-a) *19*
Effet de la dispersion sur la microstructure et les propriétés mécaniques *19*
Les tanins, dispersants naturels ? (JALON 8-c) *20*
Coagulation par décalage du pH et modification de la force ionique (JALON 9) *20*
TÂCHE 6 - ELABORATION DE NOUVEAUX LIANTS ARGILES / BIOPOLYMÈRES (JALONS 12, 13, 14) 22
Effet de galactomannanes sur la consistance et la rhéologie de boues d'argile *22*
Effet de galactomannanes sur les propriétés mécaniques de la terre *22*

GT3 - VALORISATION DES COPRODUITS DE CARRIÈRES DE GRANULATS **24**
TÂCHE 7 - MISE AU POINT DE PRODUITS TERRE INNOVANTS 25
Formulation d'un béton d'argile coulable à base de fines argilo-calcaires *25*
Produits terre-chanvre à base de fines argilo-calcaires *26*

GT4 - TRANSFERT DE TECHNOLOGIE **27**
TÂCHE 8 - EXPÉRIMENTATIONS À L'ÉCHELLE 1 28
TÂCHE 9 - CHANTIERS PILOTES 30
TÂCHES 10 ET 11 - PRODUCTION ET DIFFUSION DE PRODUITS TERRE INNOVANTS 31
Dalles non porteuses *31*
Murs porteurs *31*
Bétons d'argile allégés *31*

VALORISATION ET COMMUNICATION DES RÉSULTATS **33**

Introduction

Problématique

La terre est un matériau à changement de phase naturel, localement disponible, à faible énergie grise et recyclable. Ces qualités en font un matériau de construction d'avenir.

La physique et la mécanique de la matière divisée (et ultra divisée) sont des domaines en plein essor. L'éclosion des nanosciences offre un nouvel éclairage sur les comportements mécaniques, thermiques, hygrométriques et rhéologiques du matériau terre, en particulier aux échelles physico-chimiques les plus fines des argiles.

A cet apport de connaissances théoriques s'ajoute un savoir-faire industriel très élaboré pour la mise en oeuvre de matériaux offrant de nombreux points communs avec la terre, véritable béton d'argile. Ainsi, les méthodes appliquées à la confection de bétons de ciment toujours plus performants d'une part et celles appliquées au coulage des crus des céramiques industrielles d'autre part sont transférables au matériau terre.

D'autre part, le marché spécialisé de la construction en terre s'organise et se développe rapidement. A cela s'ajoute une demande sociétale toujours plus forte qui conduit par exemple les industriels de la brique cuite à proposer des briques crues. Les carrières de granulats souhaitent quant à elles valoriser leurs importants volumes de coproduits de carrières (fines argilo-calcaires).

Les conditions sont donc réunies pour mettre en place à l'échelle nationale, à l'instar de la filière bois, une filière terre qui s'appuie sur des bases scientifiques et techniques approfondies.

L'enjeu scientifique réside notamment dans une meilleure compréhension des propriétés mécaniques et thermiques du matériau terre en liaison avec son comportement hygrométrique d'une part et une meilleure connaissance des systèmes argile/eau en vue du coulage du matériau terre à l'état liquide d'autre part. Il réside également dans une meilleure compréhension de la cohésion du matériau et de l'amélioration de cette cohésion par ajout de polymères : les nanocomposites argile/polymère sont, de ce point de vue, exemplaires.

Objectifs

Le projet s'articule autour de 6 objectifs :

1. établir un état de l'art et une synthèse des caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre en vue de l'élaboration de règles professionnelles.

2. étudier l'influence de la densité, de l'organisation spatiale du réseau poreux et de l'humidité relative sur les caractéristiques mécaniques et thermiques : ce sont 3 paramètres clés de la dispersion des valeurs données par la littérature.

3. transférer d'une part la technologie des superplastifiants du béton de ciment afin de mettre en oeuvre la terre à l'état liquide et d'autre part la Direct Coagulation Casting (DCC) de l'industrie céramique afin de solidifier la terre après coulage par coagulation des argiles.

4. formuler de nouveaux liants argiles / biopolymères pour la confection de nouveaux bétons, briques, enduits et peintures très écologiques.

5. Evaluer l'intérêt de l'ajout de particules végétales poreuses pour optimiser les performances (mécaniques et thermiques) de ces bétons.

6. Valoriser les coproduits de carrières de granulats en les transformant en matériaux de construction terre innovants.

Acteurs partenaires

Le projet rassemble de manière originale 3 laboratoires universitaires aux compétences complémentaires. Le CRAterre-ENSAG apporte son expertise sur la construction en terre. Le DGCB-ENTPE apporte son expérience de la caractérisation thermique et hygrométrique des bétons de chanvres et de leur normalisation. Le MATEIS-INSA de Lyon apporte ses compétences liées à la mise au point de nouveaux procédés d'élaboration, notamment ceux relatifs au coulage des crus des céramiques industrielles.

Le projet rassemble également différents acteurs de la chaîne de production, de la carrière (Carrières du Boulonnais) au constructeur (CARACOL) en passant par un centre technique représentant des producteurs de matériaux (CTMNC) et un fabricant de matériaux écologiques à base d'argile (AKTERRE).

La plateforme des Grands Ateliers de Villefontaine permet enfin une meilleure articulation entre compétences de laboratoire, problématiques industrielles et de terrain. Elle sert de lieu d'expérimentations à l'échelle 1 en vue du transfert des nouveaux matériaux et procédés de mise en oeuvre sur le marché.

Méthodologie

Pour atteindre ses objectifs, le projet s'est organisé en 4 groupes de travail et 12 tâches.

Tâche 0 – coordination du projet

GROUPE TRAVAIL 1: caractéristiques thermiques et mécaniques

Tâche 1 – état de l'art sur les caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques de la terre
Tâche 2 – influence de la densité, de l'organisation du réseau poreux et de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques et thermiques
Tâche 3 – tests mécaniques à l'échelle 1

GROUPE TRAVAIL 2: innovation

Tâche 4 – élaboration de nouveaux matériaux composites terre / fibres végétales
Tâche 5 – dispersion et coagulation des boues d'argile
Tâche 6 – élaboration de nouveaux liants argiles-biopolymères

GROUPE TRAVAIL 3 : valorisation des coproduits de carrières de granulats

Tâche 7 – mise au point de produits terre innovants

GROUPE TRAVAIL 4 : transfert de technologie

Tâche 8 – expérimentations à l'échelle 1
Tâche 9 – chantier pilote
Tâche 10 – production de produits terre innovants
Tâche 11 – diffusion de produits terre innovants

VALORISATION – COMMUNICATION

En tant que coordinateur, CRAterre participe à chaque groupe de travail en vue d'assurer le suivi et la cohérence de toutes les tâches. Il assure également spécifiquement l'état de l'art de la tâche 1. Il organise les essais expérimentaux à l'échelle 1 aux Grands Ateliers.

Un doctorant est recruté sur une durée de 3 ans pour assurer les tâches 2, 3, 4 et 5 sous la double direction du DGCB-ENTPE et de MATEIS-INSA de Lyon. Ce doctorat en cotutelle assure l'harmonisation des matériaux et des essais entre les deux laboratoires, structure et renforce leur collaboration. Un post-doc est recruté sur une durée de 12 mois pour assurer la tâche 6 sous la direction de MATEIS-INSA de Lyon.

Il était prévu dans le budget initial présenté au ministère le recrutement d'un deuxième doctorant. Suite à la réduction du budget alloué, ce deuxième doctorat n'a pas pu être mis en place, ce qui justifie des avancées limitées dans certaines tâches du projet par rapport à ce qui était envisagé.

Les ingénieurs, techniciens et chercheurs du CTMNC interviennent principalement sur la tâche 2 en appui au doctorant et en coordination étroite avec le DGCB-ENTPE. Ils assurent également des missions d'analyses des matériaux argileux pour les trois groupes de travail tout en assurant une activité de suivi et de conseil pour les GT2 et GT3.

La valorisation des fines argilo-calcaires (FACs) (tâche 7 du GT3) est principalement sous la responsabilité des Carrières du Boulonnais. Les nouveaux procédés d'élaboration mis au point par le DGCB-ENTPE et MATEIS-INSA de Lyon (tâches 4, 5 et 6) sont testés spécifiquement sur les FACs en vue de leur valorisation. Le post-doc et le doctorant travaillent en étroite collaboration avec les Carrières du Boulonnais et l'entreprise AKTERRE. Cette dernière apporte son expérience professionnelle en vue de la production et la diffusion de matériaux répondant au mieux à la demande.

La plateforme des Grands Ateliers est la première étape de validation des nouveaux procédés d'élaboration grâce à l'expérimentation à l'échelle 1 par les constructeurs de l'entreprise CARACOL. Ces essais sont renouvelés tous les ans pendant 3 ans lors des semaines d'expérimentations réservées au matériau terre du mois de mai organisées par CRAterre. Le post-doc et le doctorant participent à ces essais afin d'assurer une liaison entre l'élaboration et les contraintes de chantier.

CARACOL se charge de la mise en oeuvre de chantiers pilotes, en particulier pour tester les bétons d'argile auto-nivelants et auto-plaçants pour applications horizontales de type dalle ou de type mur monolithique. Les Carrières du Boulonnais travaillent à la production de matériaux terre préfabriqués ou prêts à l'emploi de type briques, enduits, panneaux isolants, etc. AKTERRE et les Carrières du Boulonnais se chargent également de leur diffusion sur le marché. CARACOL construit enfin les ouvrages en terre pour les essais mécaniques à l'échelle 1 de la tâche 3.

Ce rapport scientifique fait ressortir les principaux résultats obtenus par groupe de travail et par tâche. Les descriptions expérimentales ainsi que les résultats détaillés se trouvent dans des rapports spécifiques en annexe.

Liste des annexes

ANNEXE 1 : Livrable 1 – Etat de l'art des caractéristiques de la terre crue
ANNEXE 2 : Livrable 2+3 – Caractérisations hygrométriques, mécaniques et thermiques des matériaux types
ANNEXE 3 : Livrable 4 – Formulation et performances mécaniques et thermiques de composites terre – chanvre
ANNEXE 4 : Livrable 5 – Couler la terre à l'aide de dispersants naturels
ANNEXE 5 : Livrable 6 – Techniques de coagulation pour la construction en terre
ANNEXE 6 : Livrable 7 – Elaboration de nouveaux liants argile / biopolymères
ANNEXE 7 : Livrable 8 – Valorisation des fines argilo-calcaires
ANNEXE 8 : Livrable 9 – Bétons d'argile : expérimentations et chantier pilote
ANNEXE 9 : Caractérisations des matières premières et analyses (CTMNC)
ANNEXE 10 : Expérimentations à l'échelle 1 (Grands Ateliers)
ANNEXE 11 : Caractérisation mécanique de la terre (INSA)
ANNEXE 12 : Rapport d'activités menées à MATEIS (INSA)
ANNEXE 13 : Bibliographie de la thèse de Romain Anger
ANNEXE 14 : Analyse des essais hygrothermiques (INSA-ENTPE)
ANNEXE 15 : Mélanges AC0100-chènevotte (ENTPE-groupe CB-INSA)
ANNEXE 16 : Rapport de stage de Joris Neyssenssas (CARACOL)
ANNEXE 17 : Rapport de stage de Lucile Couvreur (CARACOL)
ANNEXE 18 : Fabrication d'un BAE en centrale pour le chantier pilote de St Omer (groupe CB)
ANNEXE 19 : article pour la journée "Ecomatériaux pour la construction" (juin 2011)
ANNEXE 20 : article 1 pour la conférence CIB-W107 (Hanoï, nov. 2011)
ANNEXE 21 : article 2 pour la conférence CIB-W107 (Hanoï, nov. 2011)
ANNEXE 22 : article 1 pour la conférence TERRA 2012 (Lima, avril 2012)
ANNEXE 23 : article 2 pour la conférence TERRA 2012 (Lima, avril 2012)
ANNEXE 24 : article pour la conférence AUGC

GT1 - Caractéristiques thermiques et mécaniques

Partenaires : CRAterre-ENSAG / DGCB-ENTPE / CTMNC / CARACOL

La tâche 1 du GT1, intitulée « état de l'art (bilan de la littérature) des caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre », a été prise en charge par Mariette Moevus au laboratoire CRAterre-ENSAG et a permis de cibler au mieux les données manquantes et de planifier les essais à mettre en place pour compléter ces données. Le livrable 1 correspondant à la finalisation de cette tâche a été transmis aux partenaires en juin 2011. Le livrable 1 est disponible en ANNEXE 1 de ce rapport.

Lionel Ronsoux est inscrit en doctorat au laboratoire MATEIS-INSA de Lyon pour réaliser notamment les tâches 2 et 3, avec un encadrement tripartite : MATEIS-INSA de Lyon (Christian Olagnon, Yves Jorand, Sandrine Maximilien), DGCB-ENTPE (Laurent Arnaud) et CRAterre-ENSAG (Laetitia Fontaine, Romain Anger).

Un travail conséquent de caractérisation des matières premières a été réalisé par le CTMNC : caractérisations granulaire, chimique et minéralogique, dosage des sels solubles et du carbone. Ces analyses ont permis au groupe de travail de choisir les matériaux types qui seront utilisés tout au long du projet, et de donner des informations utiles à la compréhension des mécanismes.

Des caractérisations mécaniques, hygrométriques et thermiques des trois terres naturelles choisies comme matériaux types dans le projet ont été effectuées dans le cadre de la tâche 2 à l'ENTPE et à l'INSA. Les résultats sont consignés dans le livrable 2+3 (ANNEXE 2). Des essais hygrothermiques à l'échelle 1 ont également été menés dans le cadre de la tâche 3. Un muret en pisé a été caractérisé. Les mesures comparées à une modélisation simple mettent en évidence le rôle important des changements de phase de l'eau dans le comportement hygrothermique de la terre crue.

TÂCHE 1 - Etat de l'art des caractéristiques de la terre crue

Rapport détaillé : ANNEXE 1 (Livrable 1)

Un bilan de l'état des connaissances des propriétés de la terre crue en construction a été fait à partir de nombreuses références scientifiques. Les principales conclusions de ce travail sont retranscrites ici.

Un premier constat est que peu de données expérimentales fiables sont disponibles concernant le matériau terre pour la construction. Les données sont très parcellaires : elles concernent souvent une seule terre et s'attachent seulement à quelques propriétés. Il existe également très peu de normes pour la construction en terre, et la plupart concernent la maçonnerie en Briques de Terre Compressées (BTC) stabilisées au ciment.

La terre a une capacité de rétention de vapeur d'eau en général supérieure aux matériaux de construction courants (béton, plâtre...). L'eau contenue dans la terre peut s'évaporer et se condenser en fonction des conditions extérieures, ce qui participe au confort intérieur du bâtiment en régulant l'hygrométrie et en apportant une contribution à l'inertie thermique grâce à la chaleur latente du changement de phase de l'eau.

La terre a une perméabilité à la vapeur d'eau proche de celle de la terre cuite et des bétons légers.

Le retrait dépend beaucoup de la composition de la terre et notamment de son squelette granulaire. Il peut être contrôlé en modifiant la distribution granulométrique (ajout de sable ou de graviers) ou en rajoutant de la paille.

La terre a un comportement élasto-plastique. Les mesures du module élastique et de la résistance à la compression intrinsèques sont délicates et nécessitent des précautions expérimentales rarement prises.

La conductivité thermique de la terre dépend essentiellement de sa masse volumique et se trouve dans les mêmes gammes que les autres matériaux de construction de même densité. La terre seule n'est pas un matériau isolant, mais la terre fibrée peut être utilisée comme isolant. La terre apporte une inertie thermique importante.

A l'état frais, les paramètres matériau qui influencent le plus les propriétés rhéologiques de la terre sont la teneur en argiles, la surface spécifique des argiles et leur capacité d'échange cationique, la courbe granulométrique. De ces paramètres "élémentaires" découlent d'autres propriétés comme la plasticité, la consistance et le comportement rhéologique.

A l'état durci, les propriétés hygrométriques, mécaniques et thermiques dépendent toutes des mêmes paramètres principaux : la porosité totale, la distribution de taille des pores, la teneur en argiles, la ssurface spécifique des argiles et leur capacité d'échange cationique, l'empilement granulaire. Le réseau poreux détermine les phénomènes d'adsorption-désorption d'eau et de transport de vapeur d'eau ; la quantité d'eau dans la terre correspond à une valeur de succion qui détermine les forces capillaires au sein de la microstructure. De cette succion dépendent en partie les propriétés mécaniques macroscopiques. La présence d'eau influence également les propriétés thermiques de la terre.

Actuellement les liens entre réseau poreux et propriétés mécaniques et thermiques ne sont pas clairement établis : il n'existe aucun modèle prédictif permettant de relier la résistance à la compression aux paramètres microstructuraux.

Il y a un besoin de corréler des essais pratiqués sur le terrain à des essais de laboratoire, notamment en ce qui concerne la rhéologie de la terre pendant sa mise en œuvre, et la durabilité des ouvrages en terre.

Les principales propriétés de la terre crue mises à jour par cette synthèse bibliographique sont récapitulées dans le tableau ci-dessous pour les 3 grandes familles de mise en œuvre : terre compactée, moulée ou fibrée. Les valeurs du Traité de Construction en Terre publié en 1989 [Houben1989] sont rappelées entre parenthèses pour comparaison.

Tableau récapitulatif des principales propriétés de la terre
(entre parenthèses, les valeurs données dans le Traité de Construction en Terre [Houben1989]).

Propriété	**Unité**	**Terre compactée**	**Terre moulée**	**Terre fibrée**
Teneur en argiles	%	5 à 30	20 à 40	
Indice de Plasticité IP	%	5 à 30	15 à 35	
Teneur en eau initiale w_{ini}	%	5 à 15	15 à 35	
Masse volumique sèche ρ	kg/m³	1600 à 2200 *(1700 à 2200)*	1200 à 2100 *(1200 à 1700 pour l'adobe)*	300 à 1200 *(600 à 800 pour le terre-paille)*
Teneur en eau ambiante w	%	0 à 5%		
Retrait de séchage	%	1 à 3	1 à 20	proche de 0
Coefficient de résistance à la vapeur μ		5 à 13		
Module de Young E	GPa	1,0 à 5,5 *(0,7 à 7,0 pour de la terre stabilisée)*		< 1,0
Résistance à la compression Rc	MPa	0,4 à 3,0 *(2,0)*	0,4 à 5,0	
Résistance à la traction Rt	MPa	0,1 à 0,5 *(0,5 à 1,0 pour la terre compactée)*		
Capacité thermique massique c	J/kg.K	600 à 1000 *(~ 850)*		
Capacité thermique volumique C	kJ/m³.K	960 à 2200	720 à 2100	180 à 1200
Conductivité thermique λ	W/m.K	0,5 à 1,7 *(0,81 à 0,93)*	0,3 à 1,5 *(0,46 à 0,81)*	0,1 à 0,3 *(0,1 à 0,45)*

TÂCHE 2 – Influence de la densité, de l'organisation du réseau poreux et de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques et thermiques

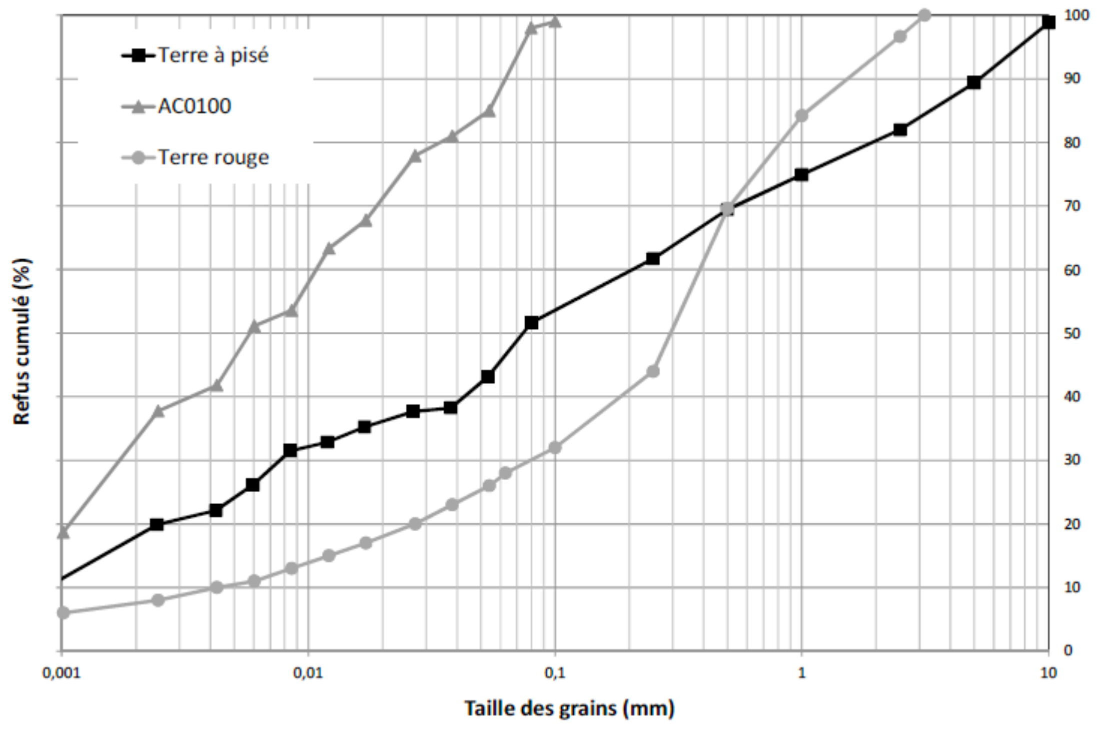
Rapports détaillés : ANNEXE 2 (Livrable 2+3), ANNEXE 9

Choix et caractérisation des matériaux types (JALON 1)

De nombreuses caractérisations ont été faites au CTMNC pour analyser les matières utilisées dans le projet et aider au choix des matériaux types : analyses chimiques, granulométriques et minérales, analyses des sels solubles, ATD/ATG, etc. L'ensemble des résultats se trouve dans l'ANNEXE 9.

Huit références d'argiles dites pures ont été analysées : deux kaolinites (BS4 et Alsi H), une illite (Arvel I77), quatre smectites (MVF77, Impersol V, Impersol S et FVO) et une montmorillonite (GB453). Les analyses montrent que ces argiles n'étaient pas pures à 100% notamment pour les smectites qui présentent un mélange de plusieurs argiles. Elles ont mis en évidence la difficulté d'avoir comme matière première une argile parfaitement pure.

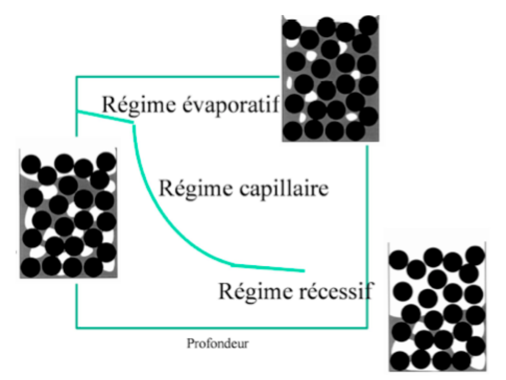
Quant aux terres, trois références différentes ont été analysées (terre à pisé de Brézins, terre rouge de Royans et Fines Argilo-Calcaire, ou FACs (AC0100), des Carrières du Boulonnais). Différentes fractions granulaires ont été caractérisées afin de comparer les parties fines avec les parties plus grossières.



Distribution granulométrique des trois terres naturelles sélectionnées

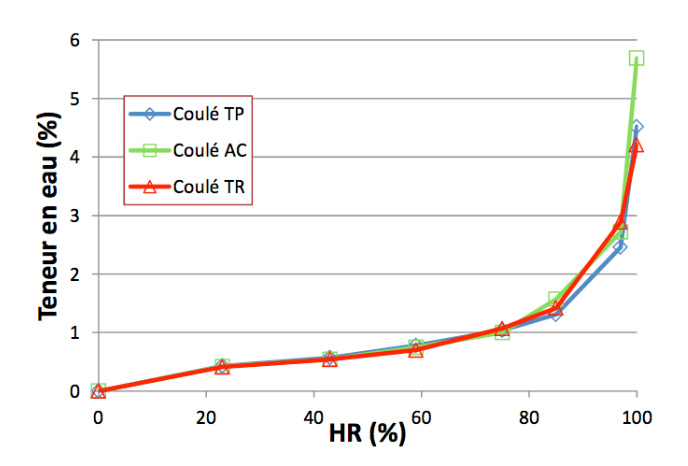
Comportement hygrométrique du matériau terre (JALON 2)

La cinétique de séchage unidirectionnel d'éprouvettes fabriquées à partir des trois terres naturelles sélectionnées a été mesurée. Le tracé de la vitesse de séchage au cours du temps fait apparaître trois phases correspondant respectivement au régime évaporatif, au régime capillaire puis au régime récessif. Les deux dernières phases sont indépendantes des conditions expérimentales : elles sont pilotées par les processus de transport interne liés aux réseaux poreux des matériaux caractérisés.



3 régimes cinétiques de séchage

Les isothermes d'adsorption des trois terres ont été mesurés à partir de fragments d'éprouvettes de terre mises en oeuvre par coulage. Les courbes présentées ci-dessous sont très similaires, avec une teneur en eau d'environ 0,5% pour une humidité relative de 20%, et d'environ 1% à 70% HR.

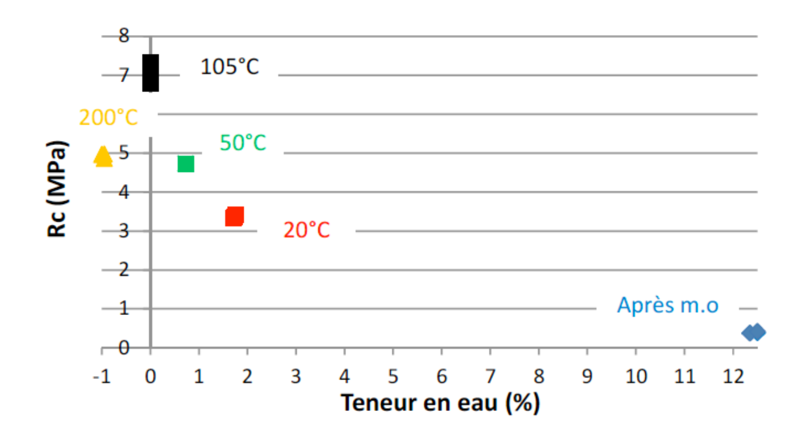


Isothermes d'adsorption des trois terres naturelles

Comportement mécanique en fonction de l'humidité (JALON 3)

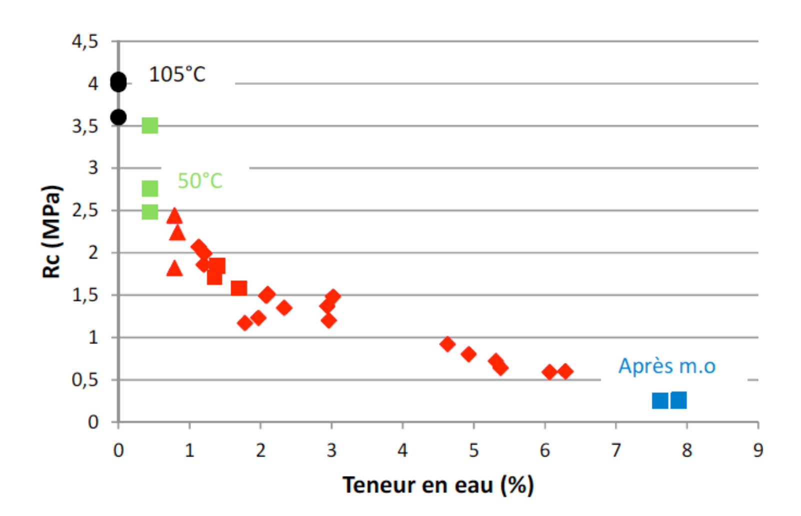
L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a été évaluée pour la terre à pisé de Brézins mise en oeuvre par compaction à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Les teneurs en eau des éprouvettes sont obtenues par des traitements différents qui vont de l'état frais sans perte d'eau après la mise en oeuvre, jusqu'à l'état cuit à 200°C pour déshydrater totalement les argiles. A la température de 200°C toutes les natures d'argiles sont déshydratées mais elles ne sont pas déshydroxylées (l'eau libre n'est plus présente mais l'eau de constitution l'est encore).

Le graphe ci-dessous décrit l'évolution des résistances en fonction de la teneur en eau mesurée par perte de masse à 105°C. Cette teneur en eau ainsi définie vaut 0 pour des échantillons séchés à 105°C et peut être négative pour des séchages plus poussés. La résistance à la rupture augmente depuis l'état humide après la mise en oeuvre jusqu'à l'état sec après traitement à 105°C, en raison d'une teneur en eau de plus en plus faible et des forces capillaires de plus en plus fortes. Aux forces capillaires s'ajoutent les forces de frottement entre les grains, sensibles également à la teneur en eau, et vraisemblablement une cristallisation des sels dissous. A la température de 105°C, il subsiste encore une part d'eau libre retenue par les argiles. Cette quantité d'eau est variable selon le type d'argile et il faut atteindre environ 150°C pour totalement déshydrater tous les types d'argile. Un traitement à 200°C permet une totale déshydratation des argiles. La résistance à la compression est du niveau de celle après un traitement à 50°C, donc relativement élevée. Cet essai confirme que les forces capillaires ne sont responsables que d'une partie de la résistance mécanique.



Evolution de la résistance à la compression de la terre à pisé compactée en fonction de la teneur en eau résiduelle

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a également été évaluée pour un mélange de terre à pisé (50%), gravier (30%) et sable (20%), dans la continuité des travaux menés par les étudiants Pirat et Filloux à l'INSA de Lyon. Ce mélange (noté 532) a été élaboré pour augmenter la compacité du matériau et diminuer les risques de fissuration, en utilisant le modèle granulométrique d'Andreasen. La même tendance est observée, avec une corrélation en loi puissance entre la teneur en eau et la résistance. Plus la teneur en eau est élevée, plus la résistance en compression est faible, tendant vers une asymptote à environ 0,5 MPa pour une teneur en eau supérieure à 7%. A contrario, plus la teneur en eau est faible et plus la résistance en compression est élevée, avec une asymptote verticale pour une teneur en eau proche de 0.



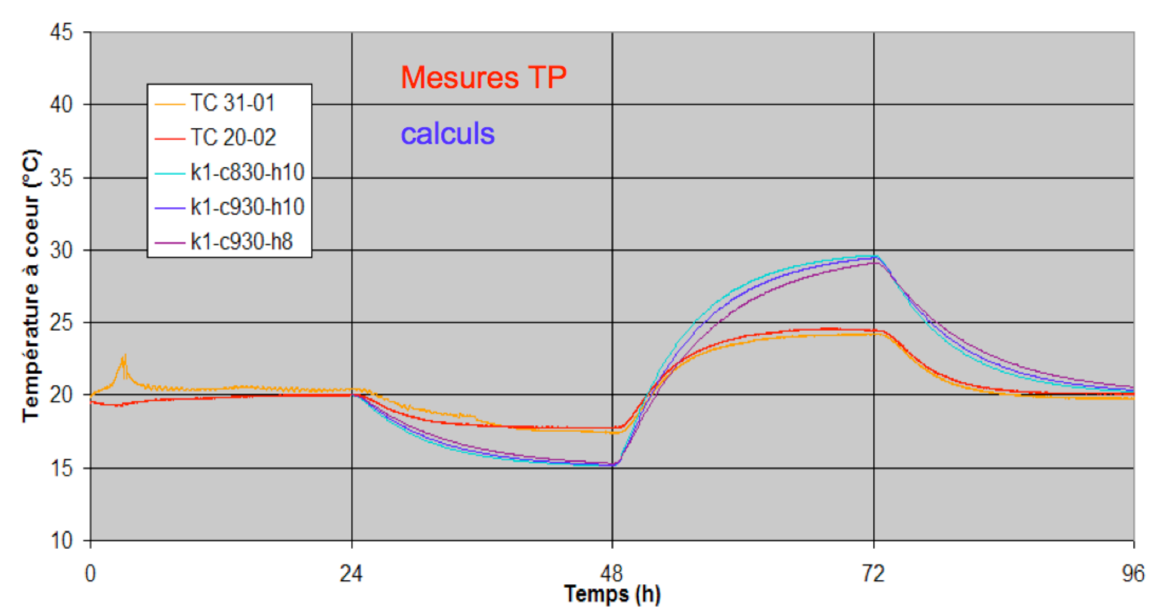
Evolution de la résistance à la compression du mélange 532 compacté en fonction de la teneur en eau résiduelle

TÂCHE 3 – Tests hygrothermiques à l'échelle 1

Rapport détaillé : ANNEXE 3 (Livrable 4), ANNEXE 14

Des murets ont été réalisés par l'entreprise CARACOL lors du festival Grains d'Isère 2011 aux Grands Ateliers de Villefontaine. L'un d'eux a été réalisé en pisé (terre de Brézins compactée) pour mesurer le comportement hygrothermique d'un mur de référence représentatif du pisé traditionnel de la région dauphinoise. Les essais ont été réalisés à l'ENTPE. Le mur est placé à l'interface entre deux enceintes climatiques. L'une des enceintes a une ambiance stable (20°C, 50% HR) tandis que l'ambiance imposée dans la deuxième enceinte suit 4 paliers : (20°C, 50% HR) ; (10°C, 80% HR) ; (40°C, 45% HR) ; (20°C, 50% HR). La température et l'hygrométrie sont mesurées au sein du mur.

Une modélisation par éléments finis a été réalisée à partir des données de conductivité et masse volumique du matériau, sans prendre en compte l'influence de l'eau. L'écart entre expérience et simulation est important : la variation de température mesurée au sein du mur est 2 fois pus faible que celle prévue par les calculs. Le pisé de conductivité thermique 1,1 W/m.K se comporte ici comme un matériau équivalent non hygroscopique de conductivité thermique 0,1 W/m.K. Cet écart important est attribuable aux changements de phase de l'eau contenue dans le matériau. Ces essais mettent donc en évidence l'importance capitale des changements de phase dans le comportement hygrothermique de la terre crue et des bétons d'argile, alors que les calculs réglementaires actuels l'ignorent et considèrent ces effets négligeables.



Evolution de la température au sein du muret en pisé au cours de l'essai hygrothermique : comparaison entre les mesures et les simulations

GT2 - Innovation

Partenaires : CRAterre-ENSAG / MATEIS-INSA de Lyon / DGCB-ENTPE / CTMNC

Le groupe de travail GT2, intitulé « innovation » est organisé en 3 tâches distinctes.

La tâche 4, intitulée « élaboration de nouveaux matériaux composites terre / fibres végétales », a permis de déterminer précisément le mode d'élaboration des éprouvettes ainsi que les formulations terre / chènevotte types en fonction des terres types. Le suivi des teneurs en eau pendant le séchage et les isothermes de sorption ont été effectués. Les propriétés mécaniques et thermiques ont été caractérisées en fonction de différents dosages en terre et chanvre et pour différents types de mise en oeuvre. L'influence de l'hygrométrie sur les caractéristiques mécaniques et thermiques des mélanges a été étudié grâce à une caractérisation de la sensibilité des matières premières à l'humidité relative. Des essais hygrothermiques ont été menés sur des murs-éprouvettes dans une double-enceinte, ce qui a permis de simuler le comportement de murs soumis à des variations de conditions climatiques (température et humidité) extérieures. Ces essais ont permis de mettre en évidence le rôle primordial des changements de phase de l'eau au sein de la terre crue (pisé) et des composites terre / chènevotte: cela confère aux murs un comportement qui approche celui d'un mur isolant, alors que les conductivités thermiques de ces matériaux sont bien supérieures à celles de matériaux isolants.

Le livrable 4 relatif à la tâche 4 est donné en ANNEXE 3 de ce rapport.

La tâche 5, intitulée « dispersion et coagulation des boues d'argile », a permis d'établir dans un premier temps une bibliographie détaillée relative au comportement viscoélastique et rhéologique des systèmes argile/eau. Dans un deuxième temps, l'influence du pH sur la viscosité de matériaux types a été étudié en détail, et l'effet de plusieurs dispersants des argiles sur la viscosité d'une boue de terre naturelle (dispersant et dosage optimal) a été comparé. Quel que soit le dispersant industriel utilisé, les réductions de viscosité obtenues sont importantes. Une conséquence pratique de la dispersion des argiles est l'augmentation d'un facteur compris entre 1,5 et 2 des résistances mécaniques en compression. Des recherches ont commencé sur l'utilisation des tanins comme dispersants des argiles. Ces molécules ne sont pas encore suffisamment maîtrisées pour permettre un transfert de leur utilisation dans la construction.

La problématique de la coagulation, ou transition liquide solide, a été abordée sous le seul aspect de la gélification physique, i.e. variation du pH et de la force ionique. Les variations de viscosité et surtout de seuil d'écoulement restent modestes. L'objectif de produits débanchables sur quelques jours semble donc peu réaliste en utilisant cette méthode seule. Ce constat est renforcé par la très grande variabilité des matières premières.

La voie de la polymérisation / réticulation in situ d'une boue d'argile dispersée prévue initialement dans le projet (JALONS 10 et 11) n'a pas pu être explorée par manque de moyens financiers et humains. Elle fait l'objet d'un doctorat financé par ailleurs qui a débuté en novembre 2013.

L'ensemble des travaux effectués à l'INSA pour la tâche 5 sont rapportés en ANNEXE 12. Les livrables 5 et 6, plus synthétiques, sont fournis en ANNEXES 4 et 5.

La tâche 6, intitulée « élaboration de nouveaux liants argiles / biopolymères », a permis d'établir les conclusions suivantes. L'étude rhéologique s'est révélée très utile pour préparer la mise au point de protocoles d'élaboration de composites. La caroube et la gomme de guar diminuent la fluidité des suspensions. Cette diminution est quasiment proportionnelle à la quantité de biopolymère. Cela se traduit par une augmentation de la demande en eau pour la mise en oeuvre de composites à consistance fixe. Les dispersants sont compatibles avec la caroube dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère ; ils n'annulent pas non plus l'effet gélifiant de la caroube. Les caractérisations des différents composites élaborés montrent que la densité sèche est un paramètre déterminant pour les propriétés mécaniques, et qu'elle dépend principalement de la demande en eau des mélanges à la mise en oeuvre. Comme il a été montré précédemment que les biopolymères étudiés font augmenter la demande en eau, ils conduisent logiquement à une diminution de la densité finale des composites, ce qui est préjudiciable pour les propriétés mécaniques.

Le livrable 7, intitulé « nano-composites argiles / biopolymères : de nouveaux liants pour la construction » (juin 2012) est disponible en ANNEXE 6 de ce rapport.

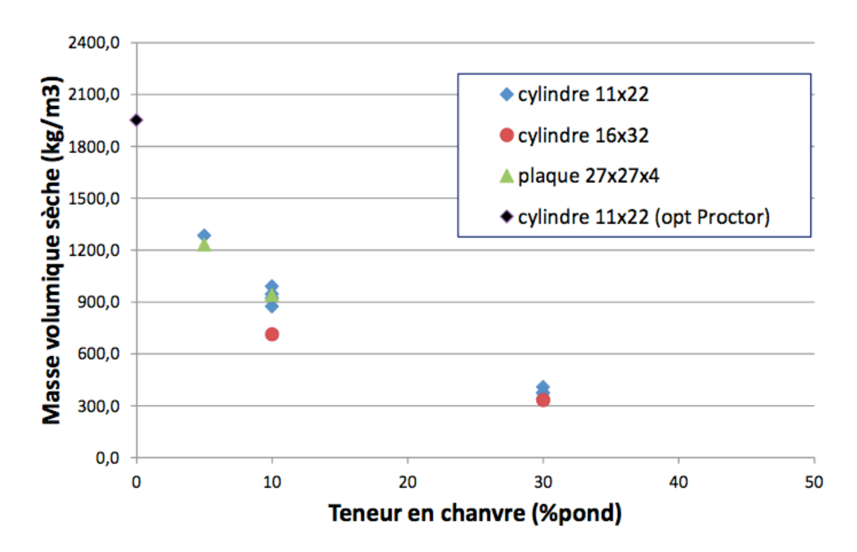
TÂCHE 4 – Elaboration de composites terre / fibres végétales

Rapport détaillé : ANNEXE 3 (Livrable 4)

La chènevotte est produite par broyage des tiges de chanvre. Elle se présente sous forme de particules très légères qui ont une forte capacité d'absorption d'eau. Son association à un liant minéral (ici la terre) permet d'obtenir des composites légers ayant un comportement hygrothermique intéressant dans la construction. Une méthode de formulation de nouveaux composites terre/chènevotte a été mise au point, et les produits obtenus ont été caractérisés mécaniquement et thermiquement.

Formulation et caractérisation de composites terre-chènevotte (JALONS 4 et 5)

Des composites terre / chènevotte ont été élaborés à partir des trois terres naturelles sélectionnées dans le projet, avec différentes teneurs en fibres et différentes techniques de compactage. L'effet des fibres sur la masse volumique sèche des composites est similaire pour les trois terres : l'ajout de 10% massique de chanvre conduit à des mélanges de 800 à 1100 kg/m3, tous formats et quantités d'eau à la mise en oeuvre compris. Avec 30% de chanvre, les mélanges ont une masse volumique sèche de 300 à 500 kg/m3.

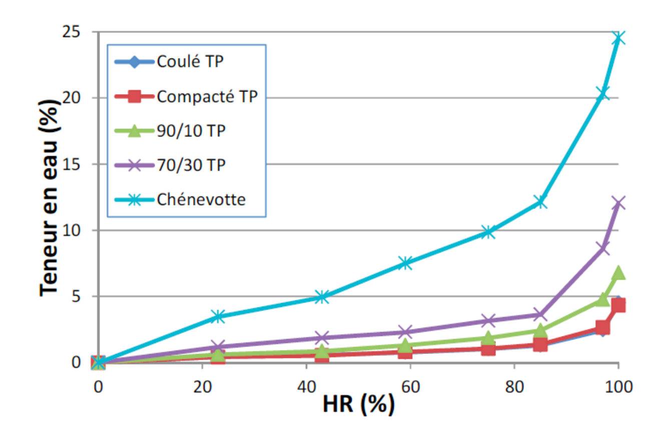


Evolution de la masse volumique des composites terre de Brézins / chènevotte en fonction de la teneur en chènevotte

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau ont été mesurés à température ambiante pour différents composites terre-chènevotte. La chènevotte seule a une capacité d'absorption d'eau très importante, ce qui se traduit par des teneurs en eau bien plus élevées dans les composites que dans la terre non fibrée. Les isothermes d'adsorption des composites peuvent être prédits à partir des isothermes des constituants seuls par une simple loi des mélanges :

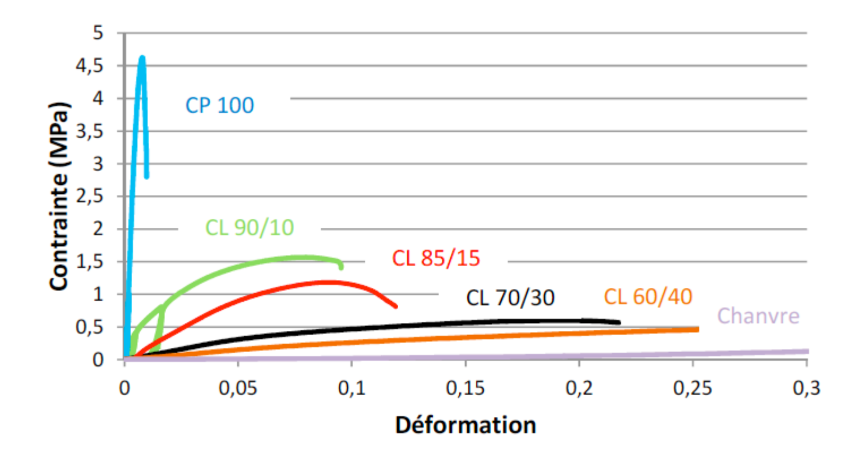
$$M_{eau} = w_{chanvre} \times M_{chanvre} + w_{terre} \times M_{terre}$$

où M_i est la masse du constituant i et w_i la teneur en eau massique dans le constituant i pour une humidité relative donnée.



Isothermes d'adsorption des composites terre de Brézins / chènevotte

Le comportement mécanique à la compression a été mesuré pour différentes teneurs en chènevotte. Plus le composite est léger (riche en chènevotte), plus sa résistance est faible et sa plasticité élevée. Par exemple, la déformation à rupture du composite 85% terre / 15% chènevotte est environ 10 fois supérieure à celle de la terre seule et sa contrainte à rupture 4 fois plus faible.

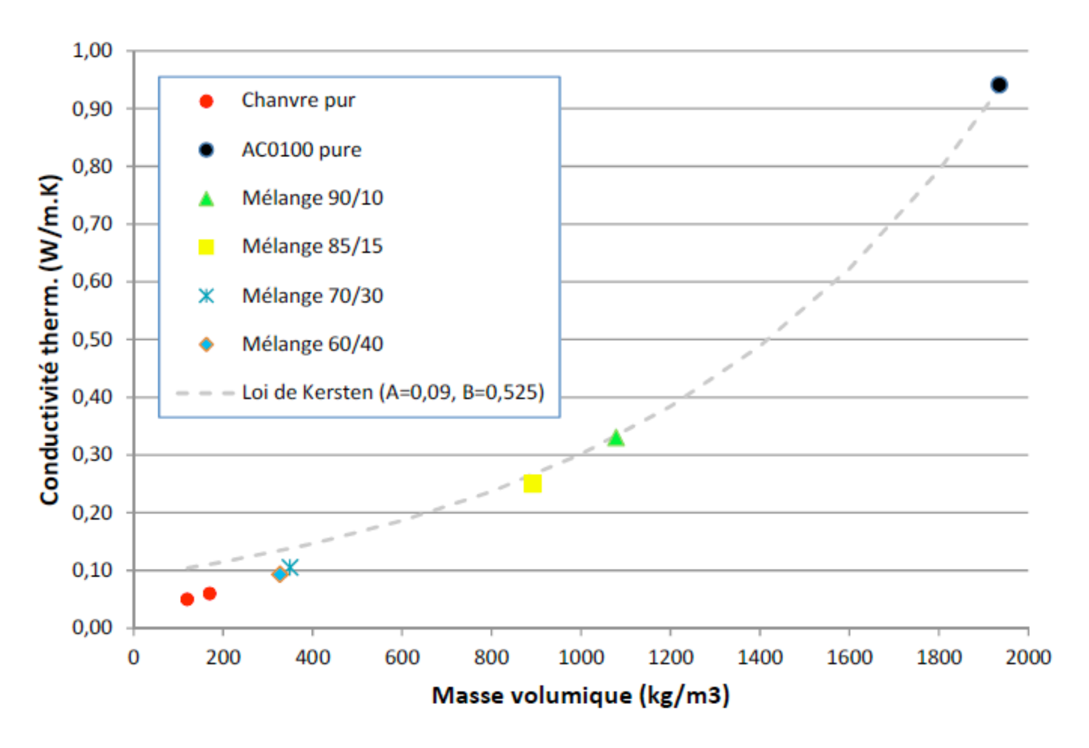


Comportement mécanique des composites fines argilo-calcaire / chènevotte
(CP = Compactage Proctor, CL = Compactage Léger)

La conductivité thermique des différents composites élaborés a été mesurée, pour des masses volumiques comprises entre 120 kg/m^3 (chanvre seul) et 1950 kg/m^3 (terre compactée). On constate que la chènevotte fait très vite chuter les valeurs de conductivité thermique: le mélange contenant 10% de chènevotte en masse et 90% de fines argilo-calcaires a une conductivité thermique de 0,32 W/m.K ; celui contenant 30% de chènevotte une conductivité de 0,10 W/m.K.

Ces mesures ne permettent pas de considérer le matériau terre-chanvre comme isolant à part entière, sur la seule base de la conductivité thermique ; mais si l'on évalue la résistance thermique qui en découle $R_{th} = e / \lambda$ où e est l'épaisseur du mur, on obtient un R_{th} de 4,1 à 3 pour un mur de 45 cm d'épaisseur.

Une modélisation par homogénéisation auto-cohérente a été proposée pour évaluer la conductivité thermique des composites à partir des conductivités thermiques des constituants (chènevotte, air, terre). Cette approche est pertinente avec le chanvre sec. Son utilisation pour les terres reste à confirmer avec peut-être un modèle prenant mieux en compte leur caractère composite.



Conductivité thermique des composites fines argilo-calcaire / chènevotte

Comportement hygrothermique

Trois murets ont été fabriqués puis testés dans une double-enceinte hygrothermique : un muret en pisé (cf. tâche 3), un muret en terre-chanvre 90/10 et un muret en terre-chanvre 70/30, avec comme constituant de base la terre de Brézins. Les murets sont soumis d'un côté à une ambiance stable (20°C, 50% HR), et de l'autre côté à des paliers de 24h : (20°C, 50% HR) ; (10°C, 80% HR) ; (40°C, 45% HR) ; (20°C, 50% HR).

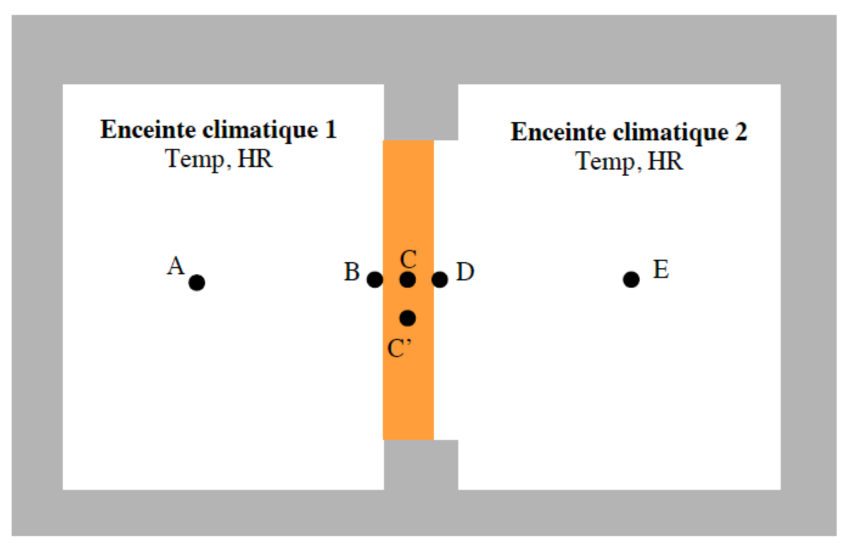
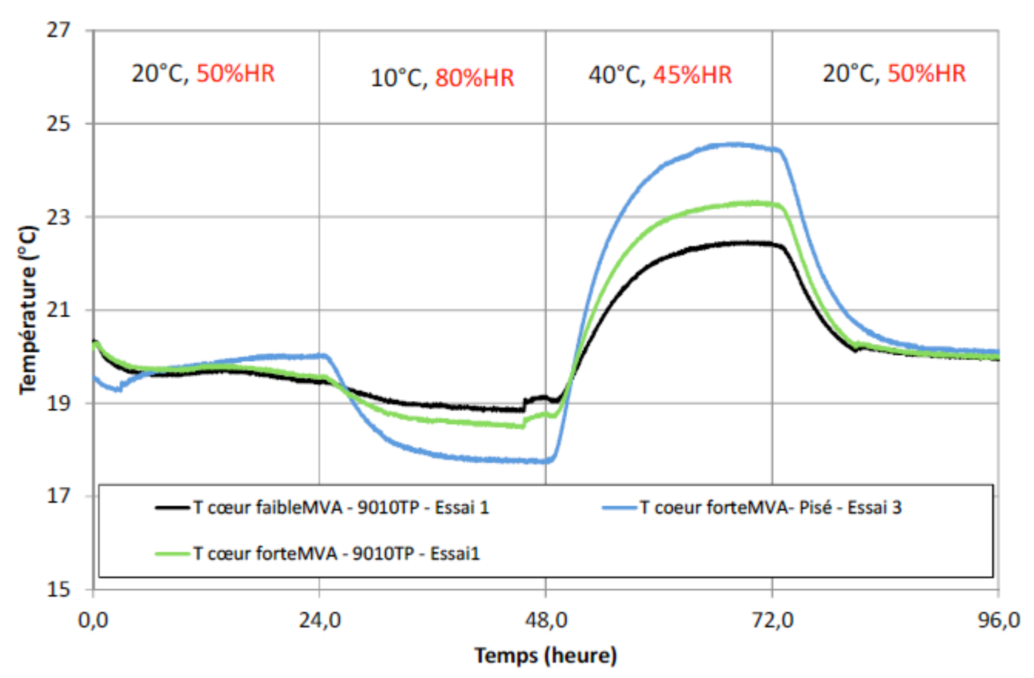


Schéma du dispositif de double-enceinte hygrothermique, avec le muret à caractériser représenté en orange.

Par rapport au muret en pisé, les murets en terre-chanvre amortissent beaucoup plus les variations de température. La température se stabilise plus vite dans les composites terre-chanvre, ce qui est attribuable à la plus grande quantité d'eau présente dans le matériau, dont le réseau poreux est plus développé, qui est soumise à des changements de phase.

Ces résultats pourront être repris et modélisés dans une prochaine étude.



Evolution de la température au coeur du mur en pisé (bleu) et au coeur du mur 90/10 dans deux zones : faiblement compactée (noir) et fortement compactée (vert).

TÂCHE 5 – Dispersion / coagulation des boues d'argile

Rapports détaillés : ANNEXE 13 (Bibliographie), ANNEXES 4 et 5 (Livrables 5 et 6), ANNEXE 12

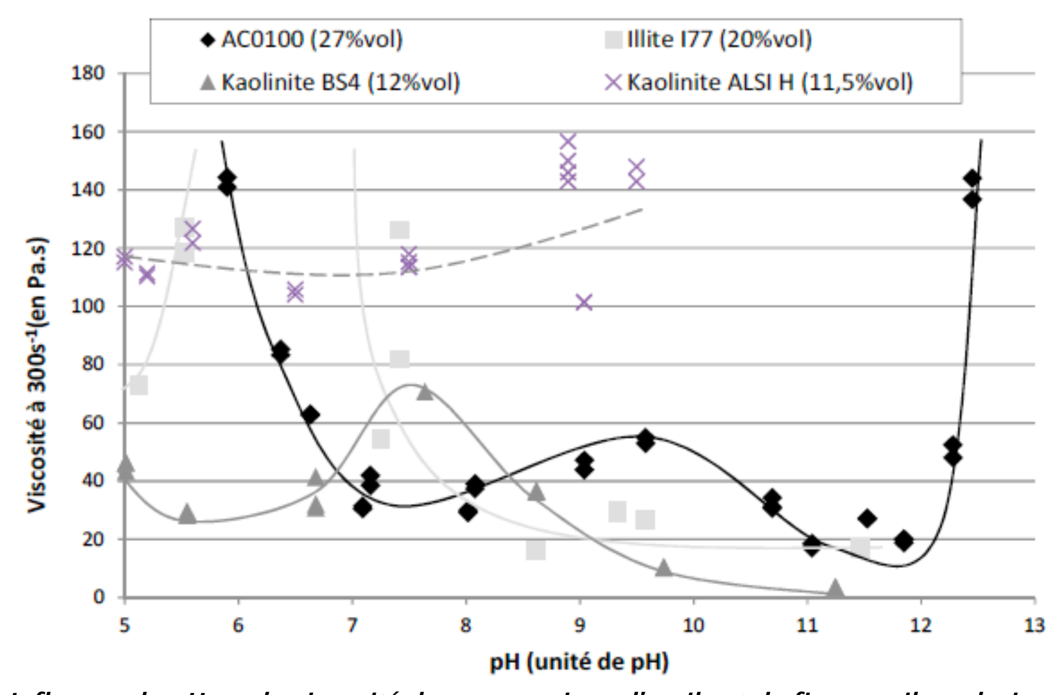
Bibliographie relative au comportement rhéologique et viscoélastique des systèmes argile-eau (JALON 6)

La première étape de la tâche 5 a consisté dans la rédaction d'une bibliographie détaillée relative au comportement viscoélastique et rhéologique des systèmes argile/eau et a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de Romain Anger (non financée par le programme C2D2) intitulée « approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction » et soutenue le 20 décembre 2011 à l'INSA de Lyon.

Effet du pH sur la viscosité de matériaux types (JALON 7)

L'influence du pH sur la viscosité de matériaux types a été étudiée en détail.

Classiquement, le pH est un paramètre important dans le contrôle d'une suspension. En modifiant les charges de surface des particules, il peut affecter le comportement rhéologique des suspensions. Comme nous souhaitons à terme contrôler l'évolution de viscosité et de comportement rhéologique en modifiant le pH, il est important d'étudier la variation de viscosité des suspensions avec celle du pH. La figure ci-dessous présente les suspensions étudiées, à savoir, dispersions des illites, deux nuances de kaolinite, ainsi que les fines argilo-calcaires (AC0100).



Influence du pH sur la viscosité des suspensions d'argile et de fines argilo-calcaire

Pour des raisons pratiques de mesure, les solutions sont très en-dessous des taux critiques de fraction volumique de matière sèche. Les comportements sont très différents d'une poudre à l'autre et parfois éloignés de ce que l'on pouvait attendre en comparaison de certaines données de la littérature. On observe une forte évolution de la viscosité pour l'illite et les fines argilo-calcaires (AC0100). Ces dernières sont composées en majeure partie de carbonate de calcium qui est dissout en pH acide, ce qui explique la forte viscosité dans cette plage de pH. La viscosité élevée en pH fortement basique est également due à une dissolution de la matière. Le comportement de l'illite n'est pour l'instant pas encore expliqué.

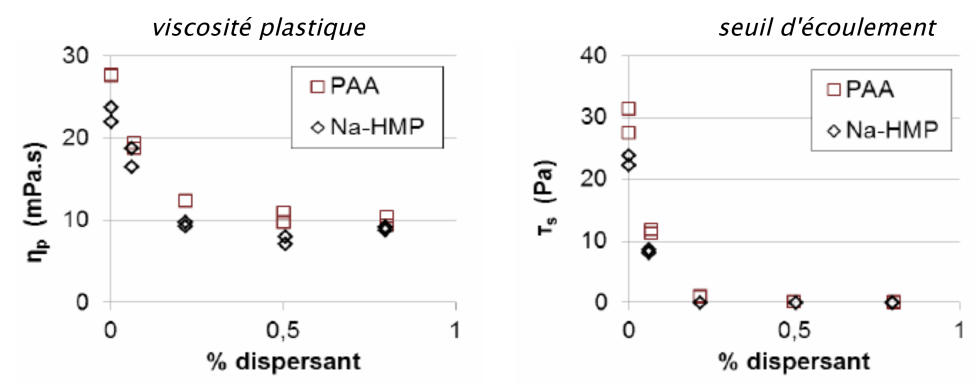
Par contre la viscosité évolue peu avec le pH pour les kaolinites, et plus surprenant à première vue de grandes différences selon la provenance de l'argile, qui a probablement été soumise à des procédés

industriels inconnus. Des ajouts (argiles non pures) pourraient expliquer ce comportement non conforme aux prévisions.

Le comportement rhéologique en fonction du pH est donc propre à chaque matière première et ne peut pas, dans l'état actuel de nos connaissances, être généralisé.

Effet de dispersants sur la viscosité de suspensions d'argile (JALON 8-a)

L'effet de plusieurs dispersants des argiles sur la viscosité de boues de terres naturelles a été comparé. Les dispersants utilisés sont le HMP (HexaMétaPhosphate de sodium), le PAA (Acide PolyAcrylique), le Darvan C et le Darvan 7 (polyméthacrylate de sodium). Ils ont été sélectionnés pour leurs microstructures et modes d'action différents.



Mesures rhéologiques sur des suspensions de terre à pisé de Brézins

Après avoir étudié différents dispersants sur 4 poudres d'argiles très différentes, on retiendra que l'ajout d'un dispersant permet de diminuer la viscosité de la suspension et de diminuer fortement le seuil d'écoulement. Cet effet fluidifiant est observé pour les fractions fines des 3 terres, malgré des compositions très différentes en argile et autres impuretés de type ferrique : illite et kaolinite pour les fines AC0100, kaolinite pour la terre rouge, et illite et muscovite pour la terre à pisé. Ce résultat est plutôt surprenant, puisque l'on constate que les effets des dispersants sont très similaires sur les différentes suspensions, alors que leur mode d'action et/ou leur masse moléculaire sont très différents. Ce point mérite d'être étudié plus en détail, mais d'un point de vue pratique, cela indique que l'usage d'un dispersant sur ces matériaux est plutôt robuste.

Effet de la dispersion sur la microstructure et les propriétés mécaniques

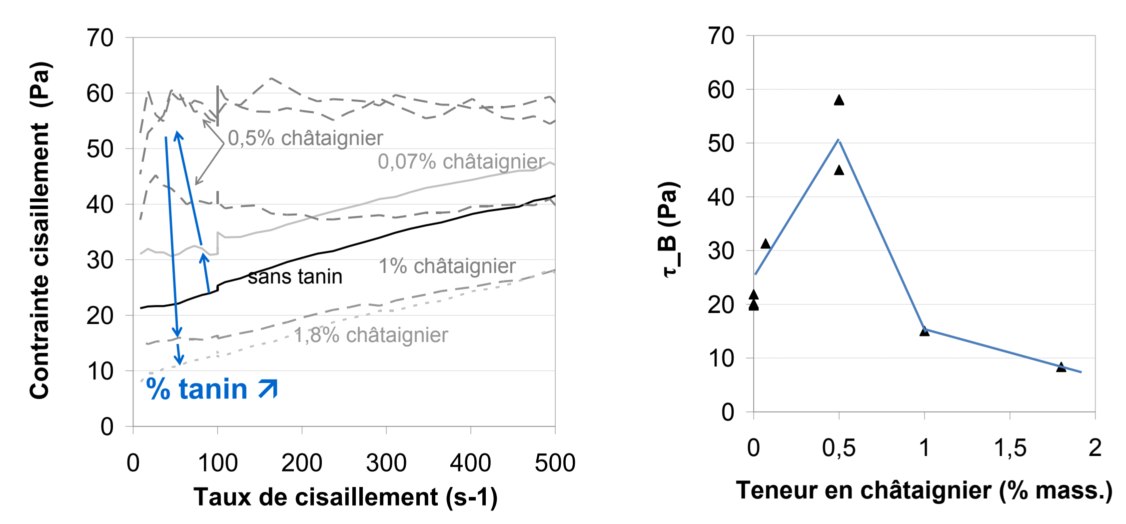
Une conséquence pratique de la dispersion des argiles est l'augmentation d'un facteur compris entre 1,5 et 2 des résistances mécaniques en compression, notées f_c dans le tableau ci-dessous. Ce résultat a été vérifié pour plusieurs terres et plusieurs dispersants. Des analyses de la microstructure par porosimétrie mercure mettent en évidence une modification du réseau poreux dans le cas où les argiles sont dispersées au moment de la mise en oeuvre. Ces résultats ont été présentés lors du colloque TERRA 2012 (annexe 22) et font l'objet d'une publication scientifique plus approfondie en cours de rédaction.

dispersant	nombre d'éprouvettes	teneur en eau initiale (%)	ρ_{dry} (g/cm^3)		f_c (MPa)	
			moy	écart-type	moy	écart-type
aucun	4	15.1	2.002	0.006	2.97	0.17
0.5% PAA	5	13.2	2.061	0.017	5.62	0.23
0.5% Na-HMP	5	12.4	2.062	0.015	4.81	0.16

Les tanins, dispersants naturels ? (JALON 8-c)

Des mesures rhéologiques ont été réalisées sur des suspensions de terres naturelles dans lesquelles différents tanins ont été introduits. La dispersion la plus efficace est obtenue avec le tanin de châtaignier, puis le quebracho, la valonée et le myrobolam, pour la teneur choisie de 1,7%. Il est possible que cette teneur ne soit pas optimale pour tous ces tanins.

Quand le dosage en tanin augmente, la contrainte seuil commence par augmenter fortement avant de diminuer pour des dosages supérieurs à 1%. L'effet du tanin sur la fluidité d'une suspension de terre est donc très sensible au dosage de tanin introduit.



Influence de la teneur en tanin de châtaignier sur la rhéologie de suspensions de terre à pisé (à gauche : rhéogramme, à droite : seuil d'écoulement)

Le tanin a un effet acidifiant : la suspension passe d'un pH naturel de 7,5 sans tanin à un pH de 6,2 avec le tanin de châtaignier. Sans modification de ce nouveau pH, la contrainte seuil de la suspension de terre n'est pas nulle mais très nettement diminuée. L'effet du tanin sur la rhéologie de la suspension dépend du pH : l'ajout d'ammoniac conduit d'abord à un comportement plus visqueux de la suspension à pH 7,6, puis à une fluidification nette à pH 9,5. Le tanin de châtaignier utilisé à pH 9.5 semble aussi efficace que le Darvan 7S : l'état de dispersion optimal, caractérisé par un seuil d'écoulement nul, est atteint.

Le tanin peut donc avoir un effet dispersant intéressant, mais sous des conditions de pH et de concentration bien maîtrisées.

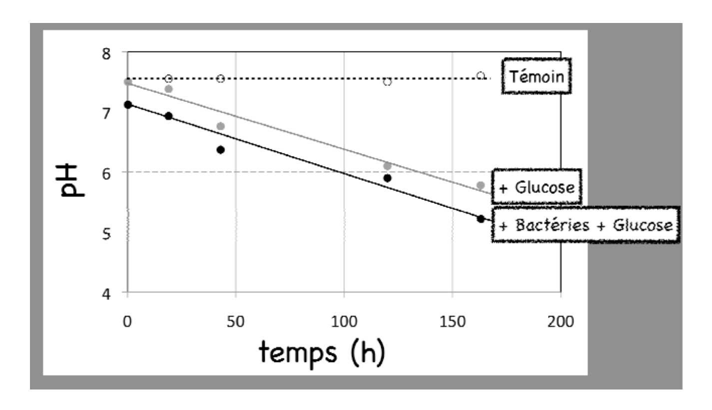
Coagulation par décalage du pH et modification de la force ionique (JALON 9)

Nous avons abordé la problématique de la transition liquide-solide sous le seul aspect de la gélification physique, i.e. variation du pH et de la force ionique. Quatre matériaux ont été étudiés : la terre à pisé de Brézins, les fines argilo-calcaires, et les kaolinites ALSIH et BS4.

L'ajout de NaCl pour modifier la force ionique n'a pas d'effet notable sur la rhéologie des suspensions non dispersées. En revanche, en présence d'un dispersant, donc à partir d'un état défloculé, l'augmentation de la force ionique fait coaguler la suspension. Les variations de viscosité et surtout de seuil d'écoulement restent modestes. L'objectif de produits débanchables sur quelques jours semble peu réaliste en utilisant cette méthode seule.

Nous avons également envisagé une évolution du pH par action bactérienne. Un apport initial de bactéries a été amené par ajout de yaourt dans les dispersions. Puis, pour assurer la prolifération de ces bactéries, du glucose a été régulièrement ajouté comme nutriment. L'évolution du pH et de la rhéologie a été étudiée en fonction du temps, pour l'échantillon avec bactéries et glucose et un échantillon témoin. On observe une acidification nette du milieu avec le temps, le pH passe de 8,1 (pH naturel des FAC) à 4,5 en 10 jours. Cette acidification a des conséquences dfférentes sur la rhéologie

en fonction de la terre considérée. Elle ne semble pas suffisante à elle seule pour provoquer une transition liquide-solide.



Evolution du pH de suspensions par activité bactérienne ("Témoin" : terre ; "+ Glucose" : terre + sucre alimentaire ; "+ Bactéries + Glucose" : terre + yaourt + sucre)

TÂCHE 6 – Elaboration de nouveaux liants argiles / biopolymères (JALONS 12, 13, 14)

Rapport détaillé : ANNEXE 6 (Livrable 7)

Afin de limiter les essais, l'étude est centrée sur deux adjuvants organiques naturels connus sur le terrain pour donner d'excellents résultats : la caroube et la gomme de guar, tous deux de la famille des galactomannanes.

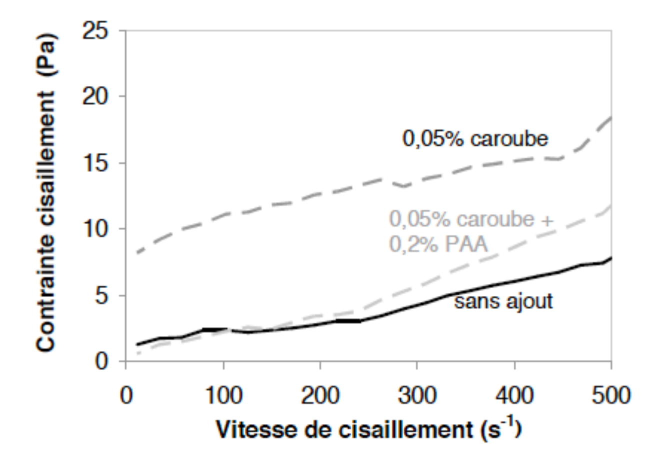
Effet de galactomannanes sur la consistance et la rhéologie de boues d'argile

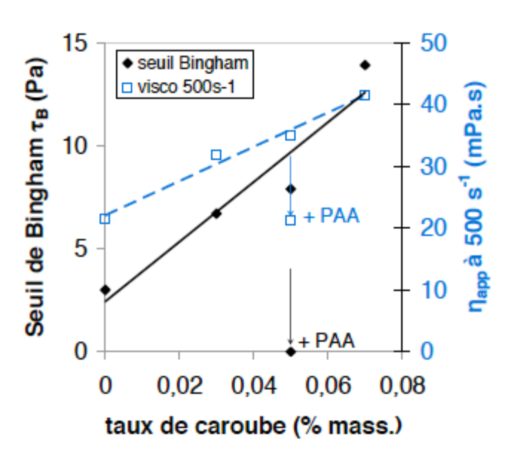
L'étude rhéologique de suspensions contenant des argiles et des biopolymères vise à déterminer quelles sont les conditions optimales de mise en solution des biopolymères étudiés, et quelles sont les teneurs optimales de produit à utiliser pour la mise en oeuvre de composites terre / biopolymères : teneur en dispersant pour les argiles, teneur en biopolymère.

Les conditions optimales de dissolution des galactomannanes ont été déterminées : la solution de caroube doit être chauffée 1h à 85°C ; la solution de gomme de guar doit être agitée pendant 24h.

Des mesures rhéologiques ont été réalisées sur des suspensions de terre, puis des mesures de demandes en eau sur des suspensions plus concentrées. Il a été montré précédemment que l'effet fluidifiant des dispersants HMP et PAA dépend très peu de la quantité de dispersant ajouté. La quantité minimale de dispersant à introduire est de 0,3% pour le HMP et de 0,5% pour le PAA par rapport à la masse de terre.

A l'inverse, l'ajout de caroube dans une suspension de terre a pour effet de rendre une suspension de terre beaucoup moins fluide, et cet effet est proportionnel à la quantité de biopolymère ajouté. Cela se traduit également par une plus grande demande en eau des suspensions concentrées. Il a été montré que le PAA et le HMP sont compatibles avec la caroube dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère ; ils n'annulent pas non plus l'effet gélifiant de la caroube.





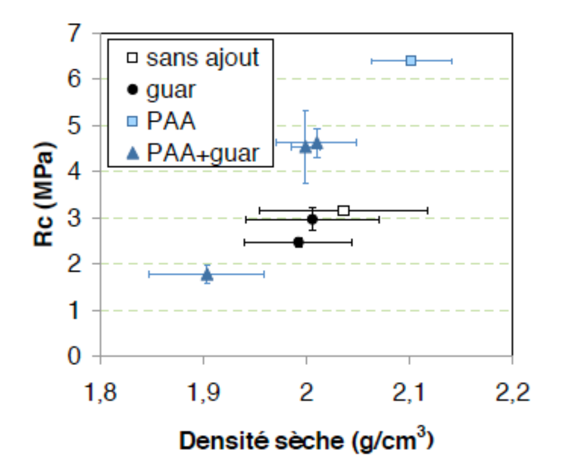
Effet d'un dispersant (PAA) sur la rhéologie d'une suspension de terre de Brézins tamisée (à gauche : rhéogramme ; à droite : viscosité et seuil d'écoulement)

Effet de galactomannanes sur les propriétés mécaniques de la terre

La mise en oeuvre et la caractérisation mécanique de composites terre / biopolymère ont été étudiées à deux échelles de matériau : l'échelle du « liant » (ou mortier fin, particules <100µm), et l'échelle du mortier (particules < 2mm). L'objectif est de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser de tels biopolymères dans la construction en terre, en se focalisant sur les propriétés mécaniques. Il a été choisi de travailler à consistance fixe pour se rapprocher des conditions de terrain : on a besoin sur un chantier d'ajuster la teneur en eau des matériaux utilisés pour que leur consistance soit adaptée à la technique de mise en oeuvre utilisée.

Une fois secs, les deux types de composites ont été caractérisés par différentes techniques, de manière à déterminer l'impact de dispersants et de biopolymère gélifiant sur les propriétés mécaniques finales.

Les caractérisations montrent que la densité sèche est un paramètre déterminant pour les propriétés mécaniques, et qu'elle dépend principalement de la demande en eau des mélanges à la mise oeuvre. Comme il a été montré précédemment que les biopolymères étudiés font augmenter la demande en eau, ils conduisent logiquement à une diminution de la densité finale des composites, ce qui est préjudiciable pour les propriétés mécaniques.



Nous nous sommes interrogés sur l'intérêt éventuel des galactomannanes sur la cinétique de durcissement des composites : le pouvoir gélifiant de ces polymères permet-il de figer la terre plus rapidement au cours du séchage ? Peut-on en tirer partie pour démouler / décoffrer plus tôt ? Le suivi de la résistance en fonction du temps montre que ce n'est pas le cas dans les conditions expérimentales choisies ici : la cinétique d'évolution de la résistance est similaire avec et sans gélifiant.

Ainsi, en travaillant à consistance fixe, ce qui est une contrainte réaliste face aux exigences du chantier, il n'a pas été possible de mettre en évidence un intérêt notable de l'utilisation des galactomannanes dans l'élaboration de composites terre/biopolymères.

GT3 - Valorisation des coproduits de carrières de granulats

Partenaires : Groupe CB / DGCB-ENTPE / MATEIS-INSA de Lyon

Dans le cadre du groupe de travail GT3, intitulé « valorisation des coproduits de carrières de granulats », les Carrières du Boulonnais ont participé par des études complémentaires à l'utilisation et à l'adaptation des fines argilo-calcaires aux recherches menées dans le cadre du GT2, avec comme applications finales la mise au point de produits terre innovants (tâche 7).

Les efforts se sont portés en grande partie sur la formulation d'un béton d'argile fluide à base des fines argilo-calcaire et des granulats des Carrières du Boulonnais. Les travaux relatifs à cette tâche sont présentés en ANNEXE 7 de ce rapport (livrable 8). Ce nouveau béton d'argile a été mis en œuvre en octobre 2013 sur le chantier de la Maison des Marais à St Omer (Pas-de-Calais) par l'entreprise CARACOL. Ce chantier pilote correspond à la tâche 9 du GT4 et sera décrit plus loin.

En plus des études menées au laboratoire MATEIS-INSA de Lyon et au DGCB-ENTPE sur les fines argilo-calcaires FACs (voir les résultats des groupes de travail GT1 et GT2), les Carrières du Boulonnais ont participé à la réalisation d'une étude conjointe avec le DGCB-ENTPE sur la caractérisation de mélanges FACs - chènevotte (ANNEXE 15).

TÂCHE 7 – Mise au point de produits terre innovants

Rapports détaillés : ANNEXE 7 (Livrable 8), ANNEXE 16, ANNEXE 17

Formulation d'un béton d'argile coulable à base de fines argilo-calcaires

L'objectif de cette étude est de mettre au point une formule d'un béton d'argile à partir de granulats et de fines argilo-calcaires, qui sont des coproduits des carrières de granulats, provenant des Carrières du Boulonnais. Ce béton d'argile a été formulé et produit pour réaliser les modules d'exposition dans la Maison des Marais actuellement en construction à Saint Omer dans le Pas-de-Calais. Ce projet est également l'occasion de réaliser un chantier pilote dans le cadre du projet BAE dont un des objectifs est de valoriser des coproduits de carrières en les transformant en matériaux de construction terre innovants.

Le cahier des charges pour le béton d'argile était le suivant :
- Classe d'affaissement S4 au départ de la centrale avec un affaissement au cône d'Abrams visé de 180 mm,
- Maintien de rhéologie d'environ 1h30 permettant de transporter le béton de la centrale au chantier et de le transférer aux coffrages à l'aide d'une pompe,
- Rc ≈ 1.5MPa.

Les modules réalisés sont non-porteurs, mais ils contiennent des aquariums, des maquettes, des écrans, etc. Le matériau doit alors présenter une bonne qualité de surface et une robustesse, notamment au niveau des arêtes. De plus, les modules commandés comportent plusieurs strates présentant des teintes différentes. Il est nécessaire de trouver un moyen simple et efficace de réaliser des nuances.

Le travail de formulation a été réalisé par les Carrières du Boulonnais avec l'aide de CARACOL, notamment dans le cadre du stage de Lucile Couvreur (rapport en ANNEXE 16). La formule proposée par CARACOL a été reprise et modifiée pour mieux répondre au cahier des charges, avec les matériaux disponibles pour le chantier. La formule utilisée pour le chantier est donnée dans le tableau ci-dessous.

Identification	kg/m^3
ciment CEM I 52,5N CE NF Lumbres	90
fines argilo-calcaires AC 0100	225
sable calcaire 0/4mm SS1204	439
sable marin 0/4mm A5	439
gravillon 4/12mm GL0412	864
dispersant Pozzolith 390N (1,4% m.l.)	4,5
Eau efficace	217

Il a été décidé d'ajouter une faible quantité de ciment afin de pouvoir décoffrer le matériau plus rapidement. La présence de ciment influence le comportement rhéologique de l'AC0100 en rendant sa fluidification plus difficile. Afin de déterminer une formulation optimale, plusieurs dispersants ont été testés. Parmi tous les adjuvants utilisés, le Pozzolith 390N s'est révélé le plus efficace. Une formulation répondant au cahier des charges a alors été établie avec cet adjuvant. Elle a ensuite été validée à l'échelle 1. Les propriétés du béton obtenu sont données dans le tableau ci-dessous.

Affaissement au cône d'Abrams, mm A T_0 A T_{1h}	 169 161
Masse volumique du béton frais, kg/m^3	2313
Masse volumique du béton durci à 28 jours, kg/m^3	2209
Rc sur cubes 15x15 après 35j de cure, MPa	4,0
Rc sur cubes 15x15 après 28j de cure et 7j de séchage à 20°C, MPa	3,6

Produits terre-chanvre à base de fines argilo-calcaires

Suite aux travaux de recherche effectués dans le Groupe de Travail 2, des caractérisations complémentaires de composites terre-chènevotte à base de fines argilo-calcaire (AC0100) ont été menées. L'objectif était de vérifier la faisabilité d'un développement industriel de tels produits, en vérifiant notamment l'absence de développement de moisissures pendant le séchage de ces nouveaux matériaux.

Les résultats sont probants pour les composites AC0100 (85%)-chènevotte (15%) et AC0100 (70%)-chènevotte (30%).

Des expérimentations aux Grands Ateliers ont suivi ces résultats afin de valider la faisabilité d'un transfert de technologie (cf. GT4-Tâche 8). Les différents types de produits sont détaillés plus loin (Tâche

GT4 – Transfert de technologie

Partenaires : CRAterre-ENSAG / Grands Ateliers / CARACOL / Groupe CB / AKTERRE / DGCB-ENTPE / MATEIS-INSA de Lyon / CTMNC

Dans le cadre du groupe de travail GT4, intitulé « transfert de technologie », les partenaires industriels préparent le transfert des nouveaux procédés et matériaux sur le marché en plusieurs étapes.

La plateforme expérimentale des Grands Ateliers est la première étape de validation des nouveaux procédés d'élaboration grâce à l'expérimentation à l'échelle 1 par les constructeurs de l'entreprise CARACOL (tâche 8). Ces essais ont été mis en place en mai-juin 2011, en mai-juin 2012 et en mai-juin 2013 lors du festival annuel Grains d'Isère organisé par CRAterre-ENSAG. Ces expérimentations ont impliqué la participation du laboratoire CRAterre-ENSAG, des entreprises AKTERRE et CARACOL et des laboratoires MATEIS-INSA de Lyon et DGCB-ENTPE.

L'entreprise CARACOL a mis en oeuvre plusieurs chantiers pilotes (tâche 9), en particulier pour tester les bétons d'argile auto-nivelants et autoplaçants pour applications horizontales de type dalle ou de type mur monolithique. L'entreprise est de plus en plus sollicitée pour réaliser des chantiers en bétons d'argile environnementaux. Les travaux relatifs à cette tâche 9 sont détaillés dans le livrable 9 en ANNEXE 8.

Le groupe CB (Carrières du Boulonnais), CARACOL et AKTERRE poursuivent le développement et la production de matériaux terre préfabriqués ou prêts à l'emploi (Tâches 10 et 11), avec notamment des produits allégés en terre-chanvre.

TÂCHE 8 - Expérimentations à l'échelle 1

Rapports détaillés : ANNEXE 4 (Livrable 5), ANNEXE 8 (Livrable 9), ANNEXE 17

Trois sessions d'expérimentations ont été menées en 3 ans aux Grands Ateliers aux mois de mai-juin dans le cadre du Festival Grains d'Isère organisé par CRAterre-ENSAG.

En 2011, des murets de dimensions 1m x 1m x 0,2m ont été fabriqués par l'entreprise CARACOL en pisé et en terre-chanvre (2 dosages : 85/15 et 70/30). Ils étaient destinés aux tests hygrothermiques réalisés à l'ENTPE dans le cadre des tâche 3 et 4. Ils ont été caractérisés après 18 mois de séchage en conditions ambiantes.

En 2012, un premier prototype pour le chantier pilote de la Maison du Marais de St Omer a été réalisé par CARACOL (ANNEXE 17). Cet essai a permis de tester une formulation provisoire, des coffrages souples ainsi que différentes nuances de couleur obtenues grâce à des pigments.

La même année, une dalle a été coulée en béton d'argile autonivelant non stabilisé (sans ciment), avec une formule mise au point à partir de la terre de Brézins. Des essais préliminaires menés à l'INSA et aux Grands Ateliers ont permis de déterminer le squelette granulaire optimal et le dispersant adapté pour obtenir une grande fluidité avec un minimum d'eau. L'objectif a été atteint avec une consistance fluide pour seulement 10% d'eau. En revanche la dalle a fissuré au séchage. Le travail de formulation doit donc être poursuivi (ANNEXE 4).

Des murets en béton d'argile à base de FAC destinés à des tests hygrothermiques ont été fabriqués. Ils n'ont pas été caractérisés dans le cadre du projet mais pourront l'être lors de futurs travaux de recherche.

En mai 2013, un deuxième prototype pour la Maison du Marais de St Omer a été réalisé. Cela a permis de valider la formule mise au point pour le chantier qui a eu lieu quelques mois plus tard. Le béton coulé se met en oeuvre facilement dans les coffrages et ne fissure pas malgré la géométrie complexe du module réalisé (ANNEXE 8). Le travail de formulation pour réaliser des sols coulés en bétons d'argiles non stabilisés a été poursuivi. L'accent a été mis sur la maîtrise de la fissuration. Les formulations mises au point ont permis de réaliser 50m^2 de dalles en béton d'argile dans une extension des Grands Ateliers.



Prototype 1 pour la Maison du Marais de St Omer (2012)



Dalle coulée en béton d'argile environnemental réalisé avec la terre à pisé de Brézins sans stabilisant (2012)



Mise au point et réalisation de sols en bétons d'argile coulés non stabilisés aux Grands Ateliers (2013)

TÂCHE 9 – Chantiers pilotes

Rapport détaillé : ANNEXE 8 (Livrable 9), ANNEXE 18

Le plus gros chantier réalisé dans le cadre du projet BAE est celui de la **Maison du Marais de St Omer**, un musée qui ouvrira ses portes en 2014. Un béton d'argile a été formulé à partir des FAC des Carrières des Boulonnais (cf. Tâche 7) pour réaliser des modules qui contiendront des aquariums, des maquettes, des écrans, etc. dans la salle principale d'exposition. Ce chantier a été réalisé en octobre 2013 par CARACOL et représente 60m^3 de béton d'argile mis en oeuvre dans une centrale de préfabrication par les Carrières du Boulonnais.

Le béton développé ici a une consistance à la mise en oeuvre similaire à celle d'un béton de ciment, ce qui lui permet de passer en centrale à béton, d'être transpoté en camion toupie et déversé dans des banches grâce à une pompe de levage. Le matériau est donc fluide, aisé à mettre en oeuvre avec des moyens courants et bien maîtrisés, et ne fissure pas au séchage. C'est une première en France, pour un béton à base de terre. Une demande d'ATEx a été déposée auprès du CSTB pour valider la réalisation de murs porteurs avec ce même produit dans le projet de maison intergénérationnelle de Manom (57).

D'**autres chantiers** ont été réalisés par l'entreprise CARACOL au cours des 3 ans du projet BAE, dans lesquels différents bétons d'argile ont été formulés et mis en oeuvre pour différentes applications :

- des dalles à forte inertie thermique (réalisations à Haute Luce (73) et Lausane en Suisse) : ces dalles sont constituées de plusieurs couches aux fonctions différentes (enrobage des tuyaux d'eau, corps, finition). Trois passes d'huile dure sont appliquées de manière à durcir la surface. Le séchage des premières couches est long, ce qui est contraignant pour le chantier. Aussi les bétons d'argile utilisés sont la plupart du temps stabilisés au ciment, au plâtre ou à la chaux pour obtenir un durcissement pus rapide. A la fin du projet, une dalle non stabilisée de 8cm d'épaisseur a été réalisée avec succès pour une extension des Grands Ateliers.

- des chantiers de rénovation : reprises de fissures de murs en pisé (Vinay, 38) ; réalisation des arases d'une grange en pisé (Paladru, 38). Les bétons d'argile coulés sont une réponse particulièrement intéressante pour la rénovation du patrimoine en terre car ils ont une bonne compatibilité mécanique et esthétique avec le bâti et sont mis en oeuvre facilement (coulés dans des coffrages, vibrés).

- des murs porteurs réalisés en bétons d'argiles formulés avec différentes matières premières : une terre locale et des granulats de pouzzolane à St Didier s/ Aubenas (07), la terre de Brézins et du sable à béton pour un bloc ferme-habitation à Sassenage (38). Ces bétons sont coulés dans des coffrages et vibrés. Ils sont stabilisés avec 3 ou 4% de ciment pour permettre le décoffrage. Les chantiers réalisés ont permis de tester différents moyens de production (mini-centrale de chantier, godet malaxeur, malaxeur planétaire, tractopelle, grue, etc.).

Les formulations réalisées par CARACOL pour ces différents chantiers se sont affinées au cours du projet BAE, avec notamment une meilleure prise en compte de la granulométrie, l'utilisation de dispersants et la réalisation de quelques chantiers en BAE à faible teneur en eau et non stabilisés.

TÂCHES 10 et 11 – Production et diffusion de produits terre innovants

Rapport détaillé : ANNEXE 8 (Livrable 9)

Dalles non porteuses

Différentes techniques ont été appliquées durant le programme de recherche BAE : de la dalle talochée à la dalle vibrée. Les formulations de ces bétons d'argile ont été essentiellement travaillées par l'entreprise CARACOL avec la terre à pisé de Brézins produite par AKTERRE. Les dalles en BAE sont perspirantes et donc très pertinentes pour la rénovation du patrimoine. Elles peuvent aussi être utilisées pour leur forte inertie pour la réalisation de planchers chauffants.

Plusieurs tentatives pour formuler des bétons d'argile autoplaçant ont été réalisées lors des festivals Grains d'Isère. La recomposition granulaire et l'utilisation de dispersants permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la maniabilité et l'ouvrabilité de ces produits. Quelques ajustements sont encore nécessaires pour éviter la fissuration de retrait lors du séchage. L'ajout d'un faible pourcentage de ciment donne de bons résultats.



Réalisation d'une dalle en béton d'argile vibré avec chauffage au sol

Murs porteurs

Plusieurs formulations de béton d'argile pour murs porteurs ont été mises au point lors de ces trois années. L'utilisation de la terre à pisé de Brézins (AKTERRE) et des FAC (CB) ont donné de bons résultats avec une très faible stabilisation au ciment (3%). Plusieurs chantiers ont été réalisés par CARACOL avec ces produits innovants, avec l'outillage et la technologie de mise en oeuvre des bétons de ciment (aiguille vibrante, coffrages à béton, etc.). Le point d'orgue de ce transfert de technologie a eu lieu avec le chantier de la Maison des Marais de St Omer où, grâce aux actions coordonnées des différents partenaires, un béton d'argile a pour la première fois pu effectuer un passage en centrale à béton et camion toupie. Cette application permet donc d'ouvrir la porte à l'industrialisation des bétons d'argile pour murs porteurs.

Bétons d'argile allégés

Les recherches sur les composites terre-chanvre menées à l'ENTPE ont abouti à différents produits comme la brique de terre-chanvre ou le mégabloc. Ces matériaux, réalisés avec des dosages de l'ordre de 10% de chanvre pour 90% de terre, donnent de bon résultats mécaniques et sont surtout d'excellents régulateurs hygrothermiques. La taille des briques de terre-chanvre peut varier pour donner naissance à d'autres produits comme le mégabloc qui serait le cousin des grosses bottes de pailles ou des pierres du Gar sorties brutes de carrière. Ce mégabloc pourrait être utilisé comme

élément porteur tout en ayant de très bonnes performances d'isolation et de régulation hygrothermique. De la même manière, la taille de cette brique peut réduire pour être utilisée comme des hourdis sur plancher bois.

L'entreprise AKTERRE commercialise actuellement un produit à base de chaux-chanvre qui est projeté sur des ossatures bois ou en isolation (intérieur/extérieur). Les formulations de terre-chanvre mises au point lors du programme de recherche BAE sont tout à fait adaptées à ce type de mise en oeuvre. L'utilisation de dispersant diminue la quantité d'eau utilisée lors de la pose et favorise donc un séchage plus rapide.

Un dernier produit a été testé lors du festival Grains d'Isère 2013 : le placoterre. Ce type de matériau est actuellement produit et commercialisé par l'entreprise allemande CLAYTEC. Dans notre cas, l'innovation se trouve dans le mélange de terre-chanvre à différents dosages et dans l'utilisation de dispersant afin de faciliter la production de ce matériau. Différents panneaux vissables peuvent être produits avec des dosages en chanvre adaptés pour apporter soit de la résistance thermique soit de l'inertie thermique. Ces panneaux de terre sont simplement vissés sur une ossature (doublage, cloison...) et prêts à recevoir un enduit ou une plaque de plâtre.





Produits en bétons d'argile allégés : mégabloc à gauche, placoterre à droite

Valorisation et communication des résultats

Les résultats du projet ont été présentés et publiés à plusieurs occasions depuis le début du projet :

– **Communication orale** intitulée « Axes de recherche, projet BAE (Béton d'Argile Environnemental) » présentée par Romain Anger (CRAterre-ENSAG) lors de la « Journée terre crue – Les conditions de réussite de la terre crue – Caractérisation et règles professionnelles » organisée par le CTMNC à Ester Technopole, Limoges, le 18 octobre 2010.

– **Communication orale et article** intitulé « Béton d'argile environnemental : un matériau innovant » (auteurs : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) et présenté lors de la journée thématique « Ecomatériaux pour la construction » organisée le 30 juin 2011 à l'INSA de Lyon par Mecamat (groupe français de mécanique des matériaux), Amac (association pour les matériaux composites) et l'INSA de Lyon (annexe 19).

– **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** (Ed Ben Obinero Uwakweh, 2011) intitulé « Environmental clay concrete: an innovative material » (auteurs : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, L. Arnaud, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) et présenté lors de la conférence internationale « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organisée du 1er au 4 novembre 2011 à Hanoi au Vietnam sous les auspices du International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries (annexe 20).

– **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** (Ed. Ben Obinero Uwakweh, 2011, pp. 127-131) intitulé « Building material based on earth and plant particles » (auteurs : L. Arnaud, C. Barras) et présenté lors de la conférence internationale « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organisée du 1er au 4 novembre 2011 à Hanoi au Vietnam sous les auspices du International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries (annexe 21).

– **Poster** intitulé « environmental clay concrete » (auteurs : M. Moevus, L. Ronsoux, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon, L. Fontaine, R. Anger) présenté lors du « workshop on ceramic processing science » entre le laboratoire MATEIS-INSA de Lyon et le STEPS – Politecnico di Torino, et soutenu par le JECS TRUST (fond européen créé par la Société Européenne de Céramiques, le Journal of the Europ. Ceram. Soc. et Elsevier) à Bardonecchia en Italie les 19 et 21 janvier 2012.

– **Article, présentation orale et publication dans les actes de la conférence** intitulé « poured earth as a concrete » (auteurs : L. Ronsoux, M. Moevus, Y. Jorand, S. maximilien, C. Olagnon, R. Anger, L. Fontaine) présenté lors de la 11ème conférence internationale sur l'étude et la conservation des architectures de terre Terra 2012 à Lima au Pérou du 22 au 27 avril 2012 (annexe 22).

– **Article, poster et publication dans les actes de la conférence** intitulé « hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction : a literature review » (auteurs : M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine) présenté lors de la 11ème conférence internationale sur l'étude et la conservation des architectures de terre Terra 2012 à Lima au Pérou du 22 au 27 avril 2012 (annexe 23).

– **Communication orale** intitulée « Environmental Clay Concrete : an innovative material » présentée par Anne-Monique Bardagot (CRAterre-ENSAG) lors de la Conference on Earth Architecture à Hangzhou (Chine), en décembre 2011.

– **Article et poster** intitulé « Comportement de murs en pisé soumis à une compression localisée » (auteurs : T.T. BUI, S. MAXIMILIEN, R. ANGER, A. LIMAM) présentée par Sandrine Maximilien (INSA de Lyon) lors des 31èmes rencontres universitaires de l'AUGC du 29 au 31 mai, Cachan (annexe 24).

– **Article en cours pour soumission à** Applied Clay Science (revue scientifique à comité de lecture) intitulé "Effect of a dispersant on the mechanical behavior of a model mortar based on clay binder" (auteurs : M. Moevus, Y. Jorand, C. Olagnon, S. Maximilien, R. Anger).

C2D2 program

Grant agreement n ° 10 MGC S011

French Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy

Coordination : Valérie Wathier



Project: Environmental clay-based concrete (B.A.E.)

Scientific report

(IN ENGLISH)

December 2013

Coordination : Mariette Moevus / Laetitia Fontaine / Romain Anger / Patrice Doat - CRAterre-ENSAG



d' de école nationale supérieure architecture grenoble

















The research project Environmental Clay-based Concrete (BAE) is funded by the Ministry of Ecology, Sustainable Development, and Energy within the incentive program C2D2 (Designing and Building for Sustainable Development).

This document corresponds to the scientific report of the research project.

The Environmental Clay-based Concrete project, initiated in December 2010, brought together 8 research partners and industrial companies for a 3-year program:
- The CRAterre laboratory at the ENSAG (scientific manager)
- The MATEIS laboratory from the INSA in Lyon
- The DGCB department at the ENTPE
- The Grands Ateliers (Villefontaine)
- Technical Centre of Natural Building Materials (CTMNC)
- Carrières du Boulonnais Company
- AKTERRE Company (construction materials manufacturer)
- CARACOL Company (earth construction company)

INTRODUCTION **3**
The issue *3*
Objectives *3*
Partners *4*
Methodology *4*

WG1 – THERMAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS **6**
TASK 1 – STATE OF THE ART OF RAW EARTH CHARACTERISTICS 7
TASK 2 - INFLUENCE OF THE DENSITY, THE ORGANIZATION OF THE POROUS NETWORK AND THE HYGROMETRY ON THE MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES 9
Model materials choice and characterization (MILESTONE #1) *9*
Hygrometric behaviour of the earth material (MILESTONE # 2) *9*
Mechanical behavior according to humidity (MILESTONE # 3) *10*
TASK 3 – SCALE 1 HYGROTHERMAL TESTS 12

WG2 - INNOVATION **13**
TASK 4 – EARTH/ORGANIC FIBER COMPOSITE DEVELOPMENT 14
Earth/hemp shives composites formulation and characterization (MILESTONES #4 and #5) *14*
Hygrothermal behavior *16*
TASK 5: DISPERSION/COAGULATION OF CLAY MUDS 18
Bibliography on the rheological and viscoelastic behavior of clay-water systems (MILESTONE 6) *18*
pH effect on the viscosity of model materials (MILESTONE #7) *18*
Dispersant effect on the viscosity of clay suspensions (MILESTONE #8-a) *19*
Dispersion effect on the microstructure and on mechanical properties *19*
Tannins, natural dispersants? (MILESTONE 8-c) *20*
Coagulation study using a pH shift and a change of ionic strength (MILESTONE # 9) *20*
TASK 6 – DEVELOPMENT OF NEW CLAY-BIOPOLIMER BINDERS (MILESTONES # 12,13 AND 14) 22
Galactomannans effect on the consistency and rheology of clay muds *22*
Effect of the galactomannans on the mechanical properties of earth *22*

WG3 - COPRODUCT RECOVERY FROM AGGREGATE QUARRIES **24**
TASK 7 - DEVELOPMENT OF INNOVATIVE EARTH PRODUCTS 25
Formulation of a clay-based concrete using argilo-calcareous fines *25*
Earth-hemp-based products using argilo-calcareous fines *26*

WG4 - TECHNOLOGY TRANSFER **27**
TASK 8 - EXPERIMENTS ON SCALE 1 28
TASK 9 - PILOT CONSTRUCTION SITES 30
TASKS 10 AND 11 - INNOVATIVE EARTH PRODUCT PRODUCTION AND DISSEMINATION 31
Non-structural slabs *31*
Bearing walls *31*
Light clay-based concretes *31*

VALORISATION AND COMMUNICATION DES RÉSULTATS **33**

APPENDIXES ..... ERREUR ! SIGNET NON DÉFINI.

Introduction

The issue

Earth is a phase changing natural material, locally available with low grey energy and recyclable. These qualities make it a building material full of future promise.

Physics and mechanics of divided matter (and ultra divided matter) are rapidly expanding fields. The rapid onset of nanosciences offers a new lighting on the mechanical, thermal, hygrometric and rheologic behavior of the earth material, especially in the finest physico-chemical scales of clays.

In addition to this contribution of theoretical knowledge is a very developed industrial know-how for the implementation of materials which offer many common points with earth, a genuine clay-based concrete. Thus, applied methods to the manufacturing of always more performing cement concretes on one hand and those applied to the raw molding of industrial ceramics on the other are transferable to the earth material.

On the other hand, the specialized market of earth construction is organizing itself and is growing rapidly. Added to this is an increasingly strong societal demand which leads eg clay brick industrial companies to offer raw bricks. Aggregate quarries wish to value their large volumes of quarry coproducts (argilo-calcareous fines).

Conditions are then met to establish nationally, like the timber industry, an earth industry that relies on extensive scientific and technical bases.

The scientific challenge lies particularly in a better understanding of the mechanical and thermal properties of the earth material in relation with its hygrometric behavior on one hand and a better understanding of clay / water systems for the molding of the earth at a liquid state on the other hand. It also lies in a better understanding of the cohesion of the material and improving this cohesion by an addition of polymers: Nanocomposites clay / polymer are, from this point of view, exemplary.

Objectives

The project focuses on six objectives:

1. Establish a state of the art and an overview of mechanical, thermal and hygrometric characteristics of the earth material for the development of professional rules.

2. Study the influence of the density, the spatial organization of the porous network and the relative humidity upon the mechanical and thermal characteristics: three key parameters for the dispersion of values are given in the literature.

3. Transfer on one hand the technology from the cement concrete superplasticizers in order to implement the earth in a liquid state and on the other hand the Direct Coagulation Molding (DCC) from the ceramic industry to solidify the earth after molding by coagulation of clays.

4. Formulate new clay/ biopolymers binders for making new concretes, bricks, plaster and very eco-friendly paints.

5. Assess the interest of adding vegetable porous particles for optimal performances (thermal and mechanical) of these concretes.

6. Value the coproducts from the aggregates quarries transforming them into innovative earth building materials.

Partners

The project brings together in an original way 3 university laboratories with complementary skills. The CRAterre-ENSAG brings its expertise in earth construction. The DGCB-ENTPE brings its experience of thermal and hygrometric characterization of hemp shives concretes and their standardization. The MATEIS-INSA in Lyon provides its skills related to the development of new production processes, especially those related to raw moldings of industrial ceramics.

The project also brings together different actors in the production chain: quarries (Carrières du Boulonnais), builders (CARACOL), a technical center representing material manufacturers (CTMNC) and an ecological clay-based material manufacturer (AKTERRE).

The Grands Ateliers platform in Villefontaine finally allows a better relationship between laboratory skills and industrial and site issues. It serves as an experimental scale 1 site in order to ensure new material transfers and market implementation processes.

Methodology

In order to achieve its objectives, the project organised itself in 4 working groups and 12 tasks.

Task 0 – project coordination

WORKING GROUP 1 : thermal and mechanical characteristics

Task 1 – state of the art over the mechanical, thermal and hygrometric caracteristics of earth
Task 2 – influence of the density, the porous network organisation and the hygrometry over the mechanical and thermal properties.
influence de la densité, de l'organisation du réseau poreux and de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques and thermiques

Task 3 – mechanical tests at scale 1

WORKING GROUP 2: innovation

Task 4 – development of new earth/organic-fiber composite materials
Task 5 – dispersion and coagulation of clay muds
Task 6 – development of new clay-biopolimer binders

WORKING GROUP 3: Coproduct recovery from aggregate quarries

Task 7 – development of innovative earth products

WORKING GROUP 4: technology tranfer

Task 8 – experiments at scale 1
Task 9 – pilot site
Task 10 – innovative earth product production
Task 11 – dissemination of innovative earth products

ENHANCEMENT - COMMUNICATION

As coordinator, CRAterre participates to each working group in order to monitor and ensure the coherence of all tasks. It also ensures specifically the state of the art of task 1. It organizes the experimental tests on scale 1 at Grands Ateliers.

A student is enrolled for a period of 3 years to ensure the tasks 2, 3, 4 and 5 under the dual management of DGCB-ENTPE and MATEIS-INSA in Lyon. This co-supervised PhD ensures the harmonization of materials and tests between the two laboratories. It also structures and strengthens their collaboration. A post- doc is recruited over a period of 12 months in order to carry out Task 6 under the management of MATEIS-INSA in Lyon.

The recruitment of a second PhD was agreed in the initial budget which was submitted to the Ministry. Following the reduction in the granted budget, this second doctorate could not be set up. This justifies limited progress in some project tasks compared to what was planned.

Engineers, technicians and CTMNC researchers take part mainly in task 2 as a support to the PhD student and in close coordination with the DGCB-ENTPE. They also provide clay material analysis missions for the three working groups while ensuring a follow-up and counseling for WG2 and WG3.

Argilo-calcareous fines recovery (FACs) (task 7 WG3) is mainly under the responsibility of the Carrières du Boulonnais (quarry). New development processes developed by DGCB-ENTPE and MATEIS-INSA Lyon (tasks 4, 5 and 6) are specifically tested on FACs for recovery. The post-doc and PhD students work closely with Carrières du Boulonnais and the AKTERRE company. The latter brings its professional experience in the production and dissemination of materials which best meet demand.

Grands Ateliers platform is the first step in validating new development processes through testing at scale 1 by the CARACOL builders. These tests are renewed yearly over a 3 year period during the experimenting weeks reserved for the earth material which take place in the month of May and are organized by CRAterre. The post- doc and PhD students participate in these trials in order to provide a link between the development and the site constraints.

CARACOL is responsible for the implementation of pilot construction sites, particularly to test the clay-based self-leveling and self-compacting concrete for horizontal applications or monolithic slab-type wall. The Carrières du Boulonnais manufacture prefabricated or ready to use earth materials like for example bricks, coatings, insulation panels, etc. AKTERRE and the Carrières du Boulonnais are also responsible for their distribution on the market. CARACOL finally builds earthworks for mechanical tests on scale 1 from Task 3.

This scientific report highlights the main results obtained by each working group and per task. Experimental descriptions as well as detailed results are found in specific reports in the appendix.

APPENDIX 1: Available 1 - State of the art of raw earth characteristics
APPENDIX 2: Deliverable 2 +3 - Hygrometric, mechanical and thermal characterizations of model materials
APPENDIX 3: Deliverable 4 - Formulation and mechanical and thermal performances of earth - hemp composite
APPENDIX 4: Deliverable 5 - Earth molding using natural dispersants
APPENDIX 5: Deliverable 6 - Coagulation techniques on earth construction
APPENDIX 6: Deliverable 7 - Development of new clay / biopolymer binders
APPENDIX 7: Available 8 - Argilo-calcareous fines recovery
APPENDIX 8: Deliverable 9 - Clay-based concrete : experiments and pilot site
APPENDIX 9 : Raw material characterization and analyzes (CTMNC)
APPENDIX 10: Experiments on scale 1 (Grands Ateliers)
APPENDIX 11: Mechanical characterization of the earth (INSA)
APPENDIX 12: Report on activities driven at MATEIS (INSA)
APPENDIX 13: Bibliography of Romain Anger thesis
APPENDIX 14 : Analysis of hygrothermal tests (INSA- ENTPE)
APPENDIX 15 : AC0100-earth/hemp shives mixtures (ENTPE group CB -INSA)
APPENDIX 16: Joris Neyssenssas internship report (CARACOL)
APPENDIX 17: Lucile Slater internship report (CARACOL)
APPENDIX 18: The making of a BAE at the power plant for the St Omer pilot site (CB group)
APPENDIX 19: Article for the "Eco-materials for construction " day (June 2011)
APPENDIX 20: Article 1 for the IPC- W107 conference (Hanoi, Nov 2011)
APPENDIX 21: Article 2 for the CIB W107 conference (Hanoi, Nov 2011)
APPENDIX 22: Article 1 for the TERRA 2012 conference (Lima, April 2012)
APPENDIX 23: Article 2 for the TERRA 2012 conference (Lima, April 2012)

WG1 – Thermal and mechanical characteristics

Partners : CRAterre-ENSAG / DGCB-ENTPE / CTMNC / CARACOL

Task 1 of WG1, entitled "state of the art of mechanical, thermal and hygrometric characteristics of the earth material," was taken over by Mariette Moevus at the CRAterre -ENSAG laboratory and allowed to better target missing data and to plan the tests to carry out in order to complete this data. Deliverable 1 which corresponds to the completion of this task was sent to partners in June 2011. Deliverable 1 is available in Appendix 1 of this report.

Lionel Ronsoux is enrolled in a doctoral program at the MATEIS -INSA Lyon laboratory to carry out particularly tasks 2 and 3, within a tripartite framework : MATEIS -INSA Lyon (Christian Olagnon Yves Jorand, Sandrine Maximilian), DGCB - ENTPE (Laurent Arnaud) and CRAterre -ENSAG (Laetitia Fontaine, Romain Anger).

A substantial work on characterization of raw materials was carried out by the CTMNC : granular, chemical and mineralogical characterizations, dosage of soluble salts and carbon. These analyses allowed the working group to choose model materials to be used throughout the project, and provide useful information for the understanding of the mechanisms.

Mechanical, hygrometric and thermal characterizations of three selected natural soils chosen as model materials in the project were carried out in the framework of task 2 at ENTPE and INSA. The results are reported in Deliverable 2+3 (APPENDIX 2). Hygrothermal scale 1 tests were also conducted under task 3. A rammed earth wall was characterized. Measures which were compared to a simple modelling highlight the important role of phase changes of water in the hygrothermal behavior of raw earth.

Mechanical, hygrometric and thermal characterizations of three selected natural soils as model materials in the project were carried out in the framework of Task 2 ENTPE and INSA. The results are reported in Deliverable 2 +3 (APPENDIX 2). Hygrothermal scale 1 tests were also conducted under Task 3. An adobe wall was characterized. Measures which were compared to a simple modelling highlight the important role of phase changes of water in the hygrothermal behavior of mud.

TASK 1 – State of the art of raw earth characteristics

Detailed report : Appendix 1 (Deliverable 1)

An assessment of the state of knowledge of the properties of raw earth in construction was made from many scientific references. The main conclusions of this work are transcribed here.

A first observation is that few reliable experimental data are available concerning earth material for construction. The data is very fragmented: it often involves one single earth type and concentrates in only a few properties. There are also very few standards for earth construction, and most involve masonry in Compressed Earth Bricks (BTC) which are cement stabilized.

Generally, earth has a better water vapor retention capacity compared to common construction materials (concrete, plaster ...). Water contained in soil can evaporate and condense depending on external conditions. This contributes to a building's indoor comfort through hygrometric régulation and a contribution to the thermal inertia using the latent heat from the water's changes of phase.

Earth has a water vapor permeability close to that of terracotta and light concretes.

Shrinkage depends largely on the composition of the earth and particularly on its granular frame. It can be controlled by changing the particle size distribution (addition of sand or gravel) or by adding straw.

Earth has an elasto-plastic behavior. Measurements for the elastic modulus and intrinsic compressive strength are delicate and require experimental precautions which are rarely taken.

Earth's thermal conductivity depends mainly on its density and lies in the same range as other building materials of the same density. Earth alone is not an insulating material, but fibered earth can be used as insulation. Earth provides a significant thermal inertia.

At a cool state, the material parameters that most influence the rheological properties of earth are the clay content, the clay specific surfaces and their cation exchange capacity, and the particle size distribution curve. Other properties derive from these "basic" parameters, such as plasticity, consistency and the rheological behavior.

At a cured state, earth's hygrometric, mechanical and thermal properties all depend upon the same main parameters: total porosity, pore size distribution, clay content, clay specific surface and their cation exchange capacity and a granular packing. The porous network determines the adsorption-desorption of water and water vapor transport phenomena; the amount of water in the soil corresponds to a suction value that determines the capillary forces within the microstructure. Of this suction depend partially the macroscopic mechanical properties. The presence of water also influences the thermal properties of earth.

Currently, the links between the porous network and mechanical and thermal properties are not clearly established: there is no predictive model allowing to relate compressive strength to microstructural parameters.

There is a need to correlate field tests and those made in laboratory, particularly those concerning earth's rheology during its implementation, and the sustainability of earthworks.

Raw earth's main properties updated by this literature review are summarized in the table below for the 3 main types of implementation: compacted earth, molded or fibrous. Values from the Earth Construction Treaty published in 1989 [Houben1989] are recalled in parentheses for comparison.

Summary table of earth's main properties

(In brackets, the values given in the Earth Construction Treaty [Houben1989]).

<table>
<tr><th>Property</th><th>Unit</th><th>Compacted</th><th>Molded earth</th><th>Fibrous earth</th></tr>
<tr><td>Clay content</td><td>%</td><td>5 to 30</td><td>20 to 40</td><td></td></tr>
<tr><td>Plasticity index IP</td><td>%</td><td>5 to 30</td><td>15 to 35</td><td></td></tr>
<tr><td>Initial water content w_{ini}</td><td>%</td><td>5 to 15</td><td>15 to 35</td><td></td></tr>
<tr><td>Dry density ρ</td><td>kg/m^3</td><td>1600 to 2200
(1700 to 2200)</td><td>1200 to 2100
(1200 to 1700 for adobe)</td><td>300 to 1200
(600 to 800 for the earth-straw)</td></tr>
<tr><td>Ambient water content w</td><td>%</td><td colspan="3">0 to 5%</td></tr>
<tr><td>Drying shrinkage</td><td>%</td><td>1 to 3</td><td>1 to 20</td><td>Close to 0</td></tr>
<tr><td>Vapor strength coefficient μ</td><td></td><td colspan="3">5 to 13</td></tr>
<tr><td>Young module E</td><td>GPa</td><td colspan="2">1,0 to 5,5
(0,7 to 7,0 for stabilized earth)</td><td>< 1,0</td></tr>
<tr><td>Compressive strength Rc</td><td>MPa</td><td>0,4 to 3,0
(2,0)</td><td>0,4 to 5,0</td><td></td></tr>
<tr><td>Tensile strength Rt</td><td>MPa</td><td colspan="3">0,1 to 0,5
(0,5 to 1,0 for compacted earth)</td></tr>
<tr><td>Mass thermal capacity c</td><td>J/kg.K</td><td colspan="3">600 to 1000
(~ 850)</td></tr>
<tr><td>Volumic thermal capacity C</td><td>kJ/m^3.K</td><td>960 to 2200</td><td>720 to 2100</td><td>180 to 1200</td></tr>
<tr><td>Thermal conductivity λ</td><td>W/m.K</td><td>0,5 to 1,7
(0,81 to 0,93)</td><td>0,3 to 1,5
(0,46 to 0,81)</td><td>0,1 to 0,3
(0,1 to 0,45)</td></tr>
</table>

TASK 2 – Influence of the density, the organization of the porous network and the hygrometry on the mechanical and thermal properties

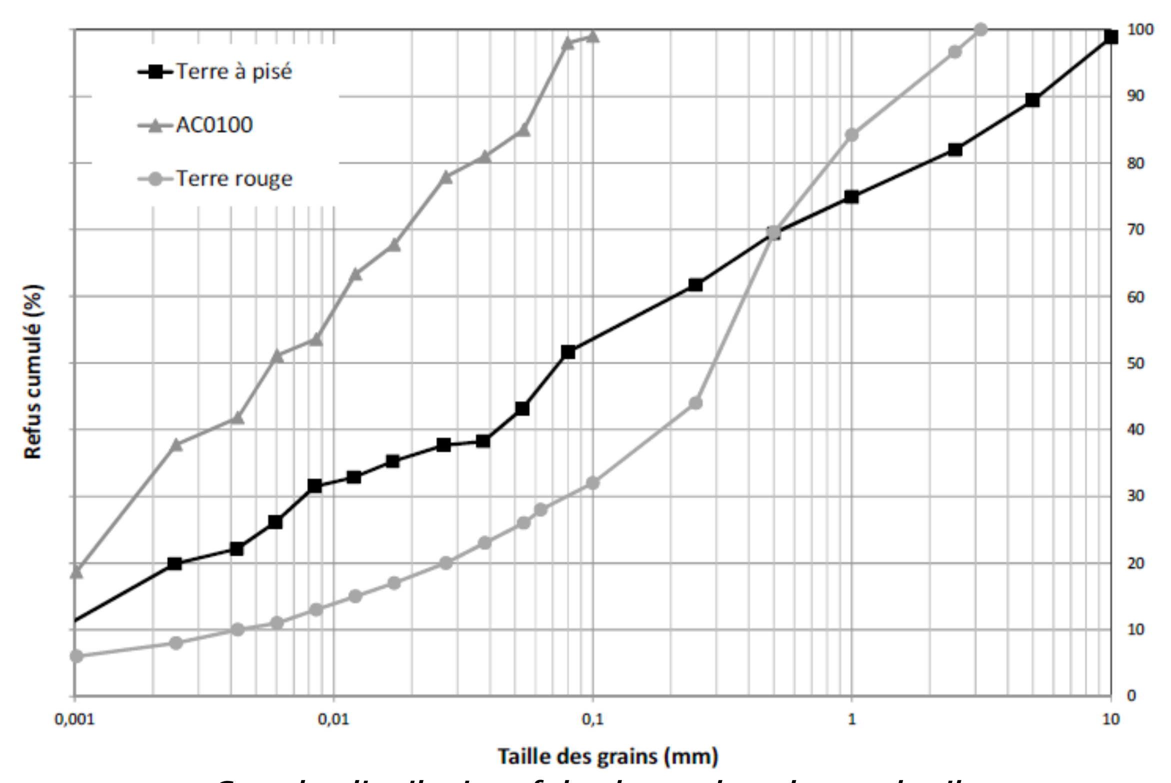
Detailed reports: APPENDIX 2 (Deliverable 2+3), APPENDIX 9

Model materials choice and characterization (MILESTONE #1)

Many characterizations were made at the CTMNC to analyze the matters used in the project and to help in the choice of model materials: chemical, grading and mineral analyses, analyses of the soluble salts, ATD / ATG, etc. All the results are found in APPENDIX 9.

Eight references of so-called "pure" clays were analyzed: two kaolinites (BS4 and Alsi H), an illite (Arvel I77), four smectites (MVF77, Impersol V, Impersol S and FVO) and one montmorillonite (GB453). Analyses show that these clays were not 100% pure in particular for the smectites which present a mixture of several clays. They highlighted the difficulty of having a perfectly pure clay as a raw material.

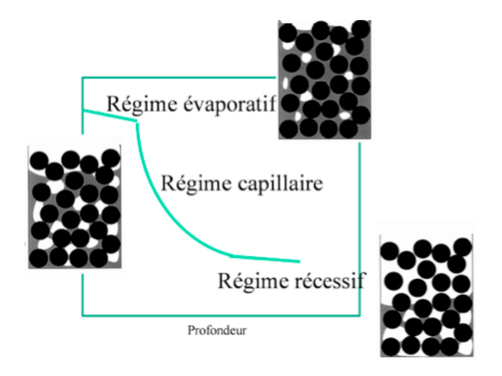
As for soils, three different references were analyzed (brown earth from Brézins, red earth from Royans and argilo-calcareous fines, or FAC (AC0100), from Carrières du Boulonnais. Various granular fractions were characterized in order to compare thin parts with more coarse parts.



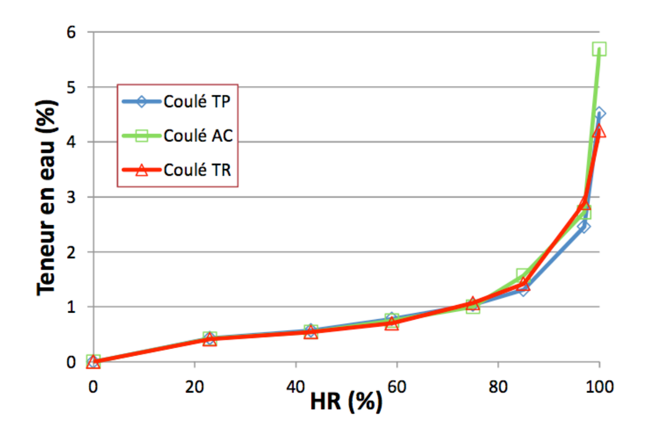
Granular distribution of the three selected natural soils

Hygrometric behaviour of the earth material (MILESTONE # 2)

The unidirectional drying kinetics of test samples made from three selected natural soils was measured. The plot of the drying speed in time reveals three phases corresponding respectively to the evaporative rate, to the capillary rate and then to the recessive rate. The last two phases are independent from the experimental conditions they are driven by the internal transport processes which are connected to the porous networks of the characterized materials.



The adsorption isotherms of the three soils were measured from fragments of earth samples implemented through molding. Curves presented below are very similar, with a water content of about 0,5 % for a relative humidity of 20 %, and about 1 % a 70 % HR.



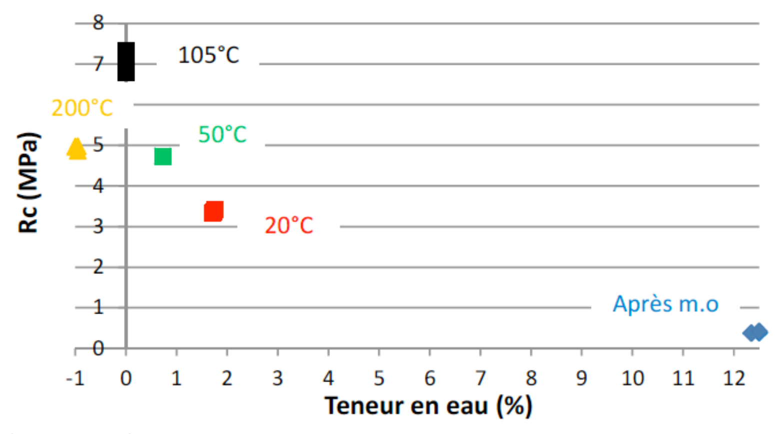
Adsorption isotherms of the three natural soils

Mechanical behavior according to humidity (MILESTONE # 3)

The influence of the water content upon the mechanical properties was estimated for earth from Brézins through compaction with a water content close to the optimum Proctor. Water contents of samples are obtained by different processings which go from the cool state without water loss after the implementation, up to the cured state at 200°C in order to totally dehydrate clays. At a temperature of 200°C all types of clays are dehydrated but they are not déshydroxylated (free water is no longer present but water from constitution still is).

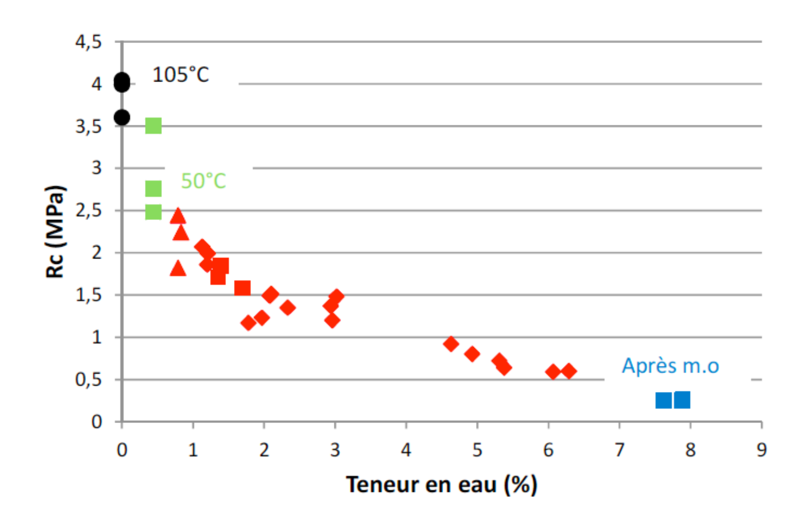
The graph below describes the evolution of the compressive strengths according to water content measured by loss of mass at 105°C. This water content so defined is worth 0 for dried samples at 105°C and can be negative for more elaborate dryings. The strength increases from the humid state after the implementation up to the dry state after processing at 105°C. This is due to an increasingly weaker water content and increasingly stronger capillary strengths. Additional mechanisms to capillary strengths contribute to the mechanical strength such as friction between the grains which is also sensitive to water content, and probably crystallization of dissolved salts. At a temperature of 105°C, there is still a part of free water held by clays. This quantity of water is variable according to the clay type and approximately 150°C are needed in order to totally dehydrate all the clays.

A 200°C processing allows a total clay dehydration. The compressive strength level is that of the level achieved after a 50°C processing, thus relatively high. This test confirms that the capillary strengths are only responsible only for a part of the mechanical strength.



Evolution of earth of Brezin's compressive strength with residual water content

Influence of water content upon the mechanical properties was also evaluated for a mixture of earth (50 %), gravel (30 %) and sand (20 %), in the continuity of the research work led by M. Pirat and M. Filloux, students at INSA in Lyon. This mixture (noted 532) was developed to increase the compactness of the material and decrease the risks of cracking, by using the grading model of Andreasen. The same trend is observed, with a power-law correlation between water content and strength. The higher the water content, the weaker the compressive strength, tending towards an asymptote of approximately 0,5 MPa for a water content higher than 7 %. On the contrary, the lower the water content, the higher the compressive strength, with a vertical asymptote for a water content close to 0.



Evolution of the 532 compacted mixture according to residual water content

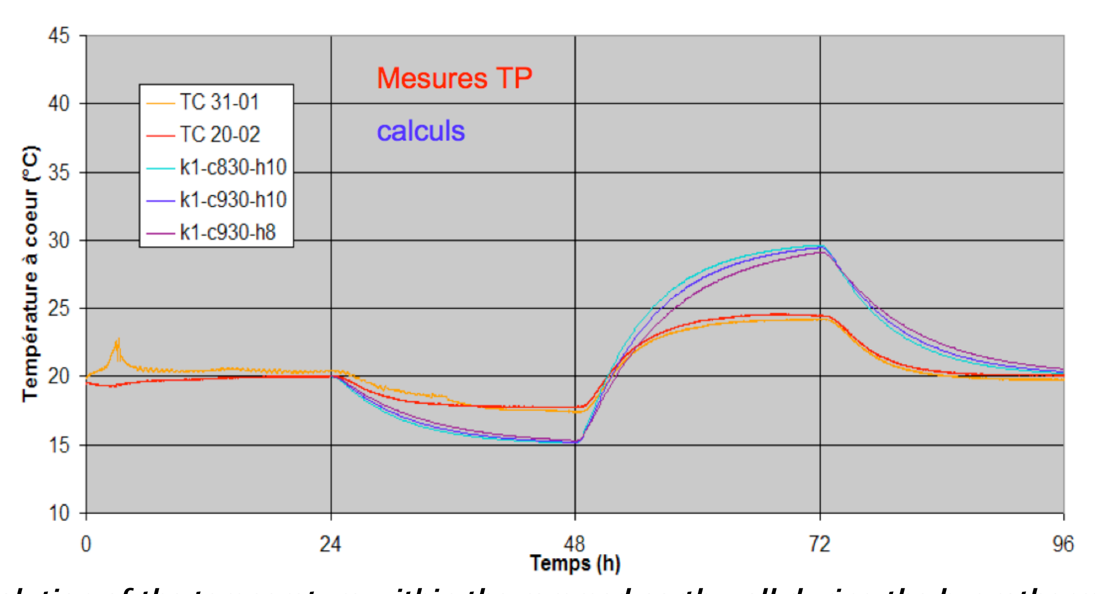
TASK 3 - Scale 1 Hygrothermal tests

Detailed report : APPENDIX 3 (Deliverable 4), APPENDIX 14

Walls were made by the CARACOL company during the Grains d'Isère Festival in 2011 at Grands Ateliers in Villefontaine. One of them was made of rammed earth from Brézins to measure the hygrothermal behavior of a representative typical rammed wall from the Dauphiné region. Tests were made at the ENTPE. The wall is positioned at the interface between two climate chambers. One chamber has a stable atmosphere (20°C, 50 % RH) while the atmosphere in the second chamber is imposed following 4 levels : (20°C, 50 % RH) (10°C, 80 % RH), (40°C, 45 % RH) and (20°C, 50 % RH). The temperature and hygrometry are measured within the wall.

A finite elements modeling was performed using data from conductivity and density of the material, without taking into account the influence of water. The difference between experiment and simulation is important: the temperature variation measured within the wall is 2 times lower than that planned by the calculations. The rammed earth with a thermal conductivity of 1.1 W/mK behaves here as an equivalent non-hygroscopic material with a thermal conductivity of 0.1 W/mK. This significant difference is due to phase changes of water contained in the material.

These tests thus highlight the major importance of water phase changes in the hygrothermal behavior of raw earth and of clay-based concretes, while the current statutory calculations ignore it and consider these effects unimportant.



Evolution of the temperature within the rammed earth wall during the hygrothermal test: comparison between measures and simulations

WG2 - Innovation

Partners : CRAterre-ENSAG / MATEIS-INSA de Lyon / DGCB-ENTPE / CTMNC

Working group 2 WG2, entitled « innovation » is organised in 3 different tasks.

Task 4, entitled "development of new earth/organic-fiber composite materials" allowed to precisely determine the development process of samples as well as earth/hemp shives model formulations based on earth types. The monitoring of water levels during drying and the sorption isotherms were carried out. Mechanical and thermal properties were characterized according to different dosages in earth and hemp shives and for different types of implementation. Influence of hygrometry upon the mechanical and thermal characteristics of the blends was studied through a characterization of the sensitivity of raw materials to relative humidity. Hygrothermal tests were conducted on specimen walls in a double-chamber, which allowed a simulation of the behavior of walls subjected to variations of outside climatic conditions (temperature and humidity). These tests highlight the crucial role of water phase changes within the raw earth (rammed earth) and earth/hemp shive composites: this gives the walls a behavior that approaches that of an insulating wall whereas the thermal conductivities of these materials are far superior to those of insulating materials.

The deliverable #4 concerning task 4 is given in APPENDIX 3 on this report.

Task 5, entitled "dispersion and coagulation of clay muds" allowed to draw up firstly a detailed bibliography on the viscoelastic and rheological behavior of clay / water systems. Secondly, the influence of pH upon the viscosity of model materials was studied in detail, and the effect of several clay dispersants on the viscosity of a natural earth mud (dispersing and optimal dosage) was compared. Whatever industrial dispersant is used, the obtained reductions in viscosity are important. A practical consequence of clay dispersion is an increase by a factor between 1.5 and 2 of mecanical compressive strength. Research have begun on the use of tannins as clay dispersants. These molecules are not yet sufficiently controlled to allow a transfer for use in construction.

The problem of coagulation, or liquid solid transition, was only discussed under the aspect of physical gelling, i.e. pH and ionic strength variation. Changes in viscosity and especially of the flow threshold remain modest. The objective which consists of rapidly form-removable products over a few days seems unrealistic using this method alone. This observation is reinforced by the high level of variability of raw materials.

The alternative which concerned an in situ polymerization / crosslinking of a dispersed clay mud originally planned in the project (MILESTONES 10 and 11) could not be explored due to lack of financial and human resource. It is the subject of a PhD that began in November 2013 out of this C2D2 project.

All studies carried out at INSA for Task 5 are reported in APPENDIX 12. Deliverables 5 and 6, more synthetic, are provided in APPENDICES 4 and 5 .

Task 6, entitled "development of new clay-biopolymer binders", allowed to draw up the following conclusions. The rheological study proved itself to be very useful to prepare the focus on composite development protocols. Carob and guar gum reduce the fluidity of suspensions. This reduction is almost proportional to the amount of biopolymer. This results in an increase of water demand for the implementation of fixed consistency composites. The dispersants are compatible with carob insofar they remain effective in the presence of the biopolymer, nor they cancel the gelling effect of the carob. Characterizations of different developed composites show that the dry density is a key parameter for the mechanical properties, and that it depends mainly on the water demand of mixtures during implementation. As was previously shown that the studied biopolymers increase water demand, they logically lead to a decrease of the final density of the composites, which is detrimental for the mechanical properties.

Deliverable 7, entitled " nano-composite clay / biopolymers: new binders for construction " (June 2012) is available in APPENDIX 6 of this report .

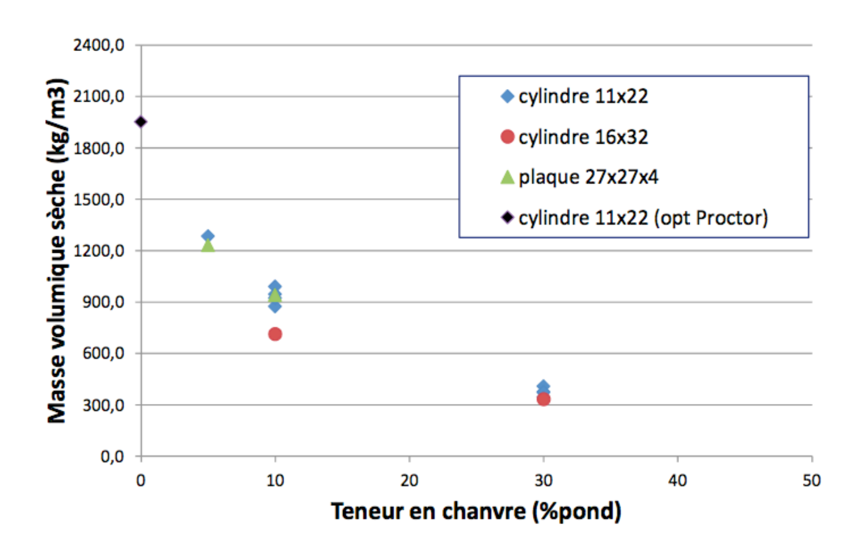
TASK 4 – Earth/organic fiber composite development

Detailed report: APPENDIX 3 (Deliverable 4)

Hemp shives are produced by milling hemp stalks. It presents itself in the form of very light particles which have a high water absorption capacity. Its association with a mineral binder (in this case, earth) provides lightweight composites with an interesting hygrothermal behavior in construction. A design procedure for new earth/hemp shives composites was developed, and the obtained products were characterized mechanically and thermally.

Earth/hemp shives composites formulation and characterization (MILESTONES #4 and #5)

Earth/hemp shive composites were developed from three natural soils selected in the project, with different fiber contents and different compaction techniques. The effect of fiber upon the dry density of the composites is similar to all three soils: the addition of 10% hemp mass leads to mixtures of 800 to 1100 kg/m^3, all sizes and water amounts in the implementation included. With 30% of hemp, the blends have a dry density of 300-500 kg/m^3.



Evolution of earth from Brézins density according to hemp shives content

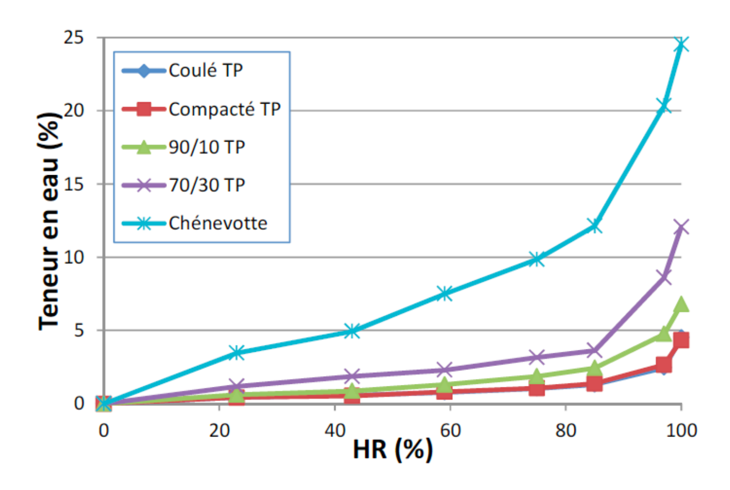
The water vapor adsorption isotherms were measured at room temperature for various earth-hemp shive composites. The hemp shives have a significant water absorption capacity which results in much higher water levels within the composites than in the non-fibrous earth. The composites adsorption isotherms can be predicted from the constituent isotherms by a simple mixture law:

$$M_{water} = w_{hemp} \times M_{hemp} + w_{earth} \times M_{earth}$$

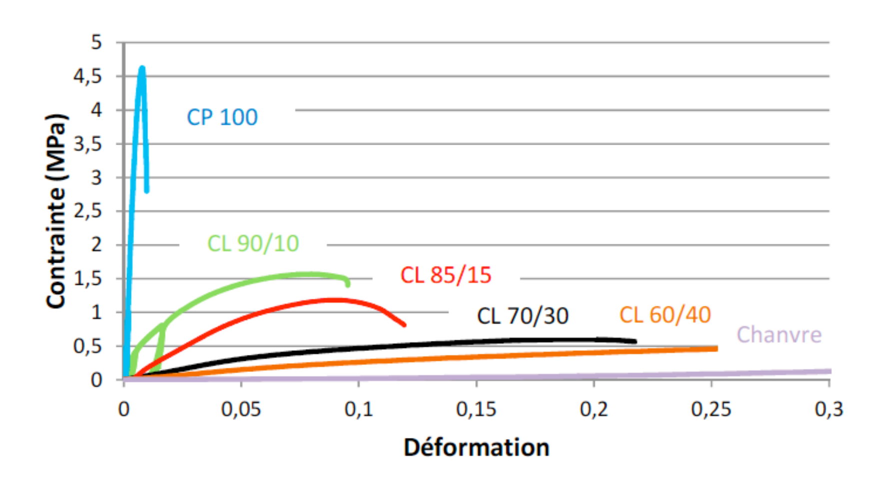
where M_i is the weight of component i and w_i the water content in component i for a given relative humidity.

The compressive mechanical behavior was measured for different hemp shive contents. The lighter the composite (hemp shive-rich), the weaker the strength and the higher the plasticity. For example, the deformation at break of an 85% earth / 15% hemp shive composite is about 10 times higher than earth alone and stress rupture 4 times lower.

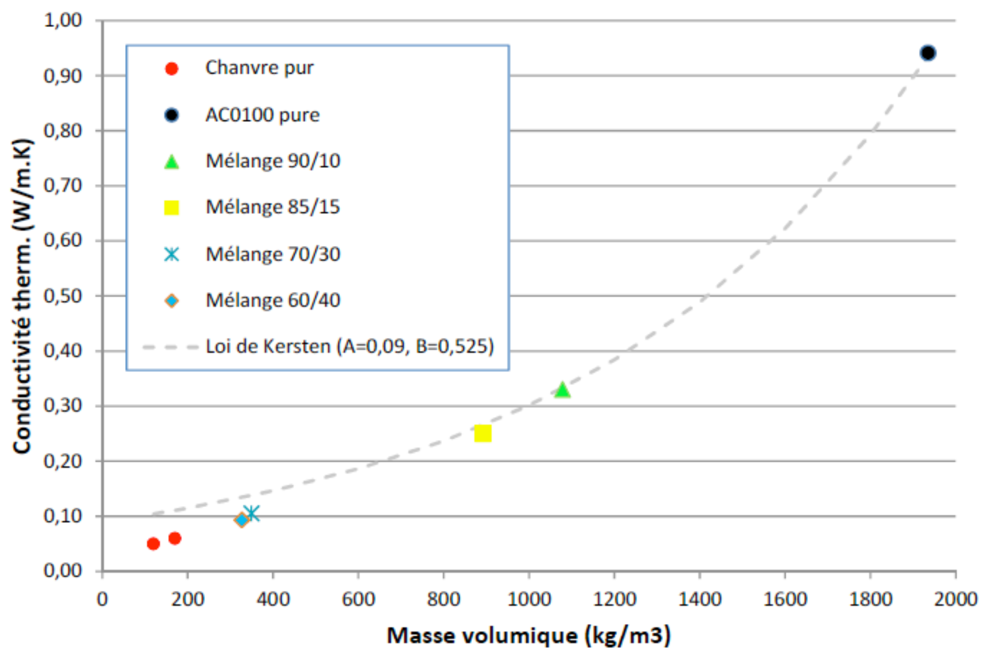
Thermal conductivity of different prepared composites was measured for densities between 120 kg/m^3 (hemp alone) and 1950 kg/m^3 (compacted earth). We note that hemp shives makes thermal conductivity values drop very quickly: the mixture containing 10% mass hemp shives and 90% argilo-calcareous fines has a thermal conductivity of 0.32 W/mK. The one containing 30% hemp shives has a conductivity of 0.10 W/mK.



Adsorption isotherms of Brézins earth/hemp composites



Mechanical behavior of argilo-calcareous fines / hemp shives composites (CP = Proctor compaction, CL = Light compaction)



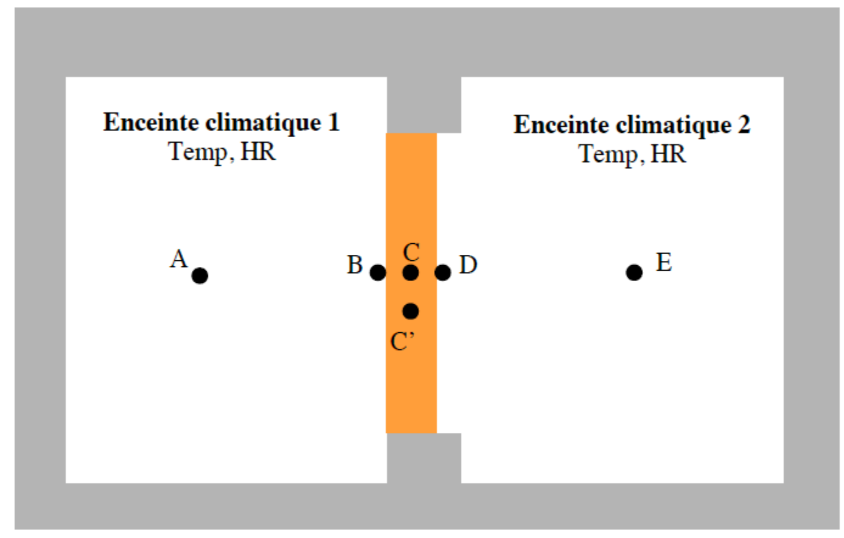
Thermal conductivity of argilo-calcaroeus fines/hemp shives composites

These measures do not consider the earth-hemp material as a fully insulating material, solely on the basis of the thermal conductivity, but if we evaluate the resulting thermal strength Rth = e / λ where e is the wall's thickness, we obtain a R_{th} of 4.1 to 3 for a 45 cm thick wall.

A modeling through auto-coherent homogenization was suggested to evaluate the composites thermal conductivity using the thermal conductivities of the components (hemp shives, air, earth). This approach is relevant with dry hemp. Its use for earth is to be confirmed with perhaps a model which takes better account of their composite nature.

Hygrothermal behavior

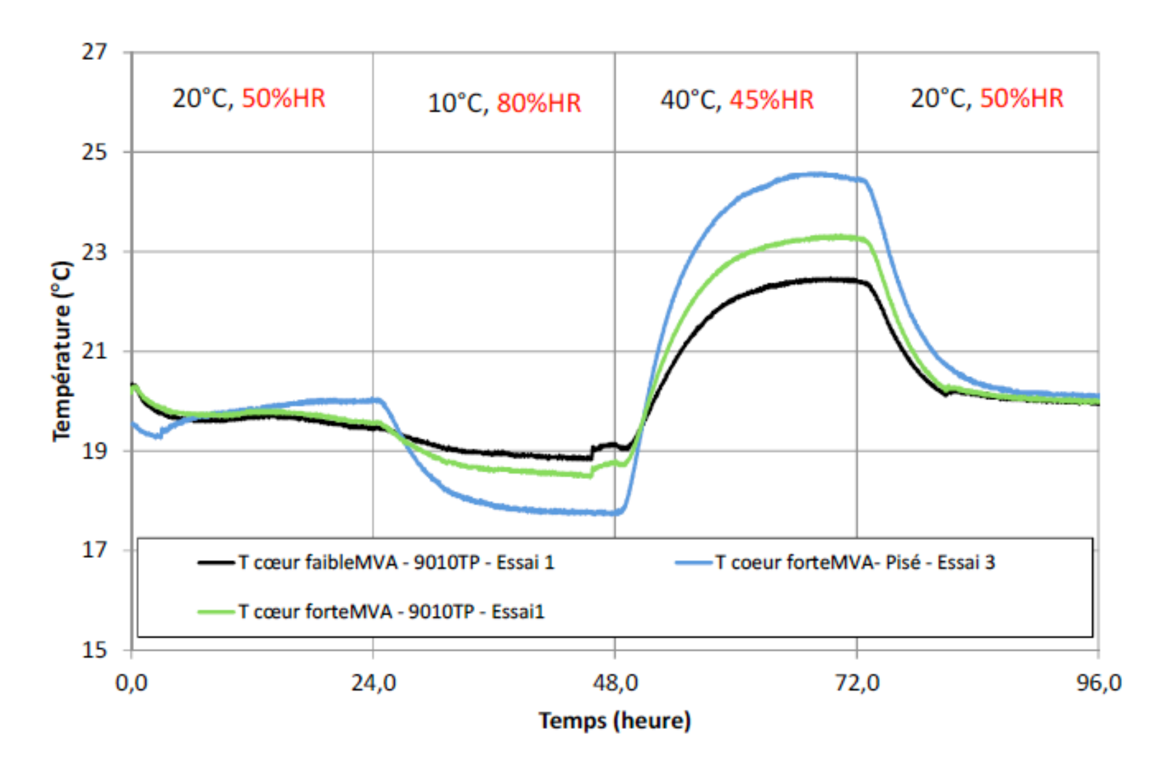
Three walls were manufactured and tested in a hygrothermal double-chamber: a rammed earth wall (see task 3), a 90/10 earth-hemp wall and a 70/30 earth-hemp wall, using Brézins earth as the basic constituent. On one side, the walls are subjected to a stable atmosphere (2°C, 50% RH), and on the other side they are subjected to 24 hours stages: (20°C, 50% RH), (10°C, 80 % RH), (40°C, 45% RH), (20°C, 50% RH).



Double-chamber hygrothermal diagram,
the characterized wall is represented in orange

Compared to the rammed-earth wall, the earth-hemp walls better cushion the temperature changes. The temperature stabilizes faster in earth-hemp composites, which is attributable to the greater amount of water present in the material, of which the porous network is better developed, which is subjected to phase changes.

These results will be brought forward and modeled in a future study.



Temperature evolution inside the rammed earth wall (blue) and the 90/10 wall in two zones : weakly compacted (black) and strongly compacted (green)

TASK 5: Dispersion/coagulation of clay muds

Detailed reports: APPENDIX 13 (Bibliography), APPENDIX 4 and 5 (Deliverables 5 and 6), APPENDIX 12

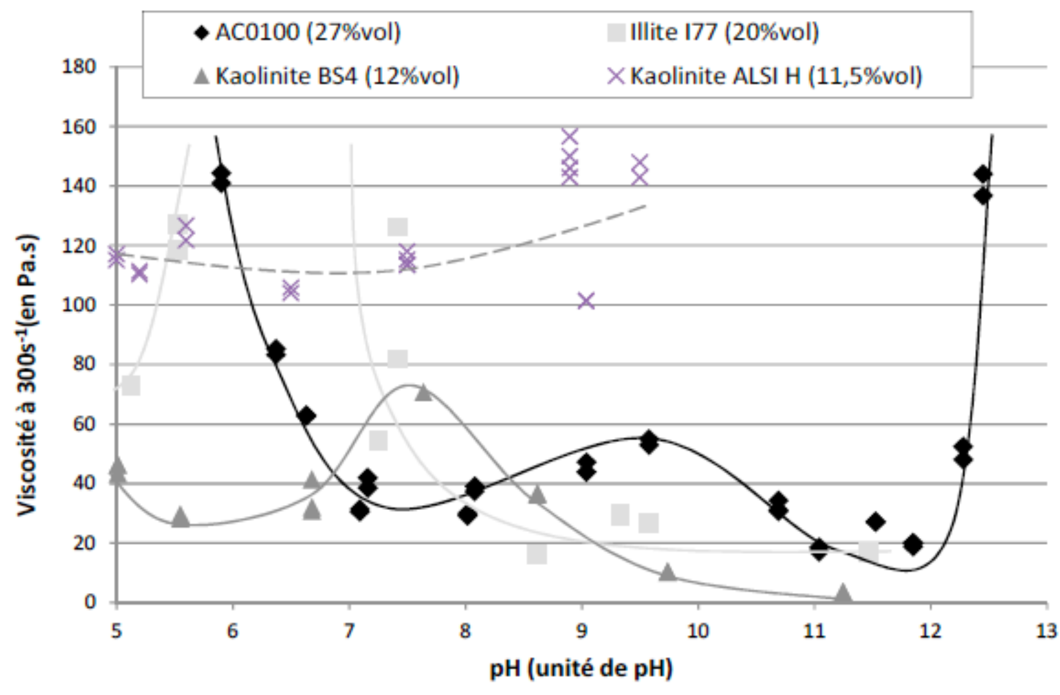
Bibliography on the rheological and viscoelastic behavior of clay-water systems (MILESTONE 6)

The first step of task 5 was the drafting of a detailed bibliography on the viscoelastic and rheological behavior of clay / water systems and was conducted as part of the doctoral thesis of Romain Anger (not funded by the program C2D2) entitled "colloidal and granular approach of the earth material for construction " and defended on December 20, 2011 at INSA Lyon.

pH effect on the viscosity of model materials (MILESTONE #7)

The pH influence on the viscosity of model materials was studied in detail.

Classically, pH is an important parameter in the control of a suspension. By modifying particle surface charges, it can affect the rheologic behavior of the suspensions. As we eventually wish to check the viscosity evolution and the rheologic behavior by modifying the pH, it is important to study the suspensions variation of viscosity with that of pH. The figure below presents the studied suspensions, that is illite dispersion, two kaoline nuances, as well as argilo-calcareous fines (AC0100).



pH influence upon the viscosity of clay suspensions and argilo-calcareous fines

For practical measurement reasons, the solutions are well below the critical rate of volume fraction of dry matter. Behavior is very different from one powder to another, and sometimes far away from what we could expect in terms of comparison from certain literature data. We observe a strong evolution of the viscosity for the illite and the argilo-calcareous fines (AC0100). The latter consists largely of calcium carbonate which is dissolved in an acid pH, which explains the strong viscosity in this pH range. A high viscosity in a strongly basic pH is also due to the dissolution of matter. The illite behavior is not yet explained.

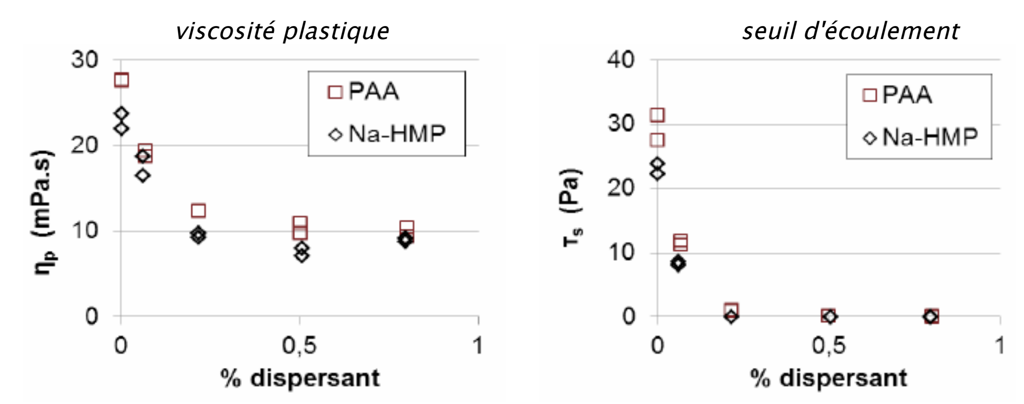
On the other hand, the viscosity changed little with pH for kaolinite, and more surprising at first sight, big differences depending on clay's origin, which has probably been subjected to unknown industrial processes. Certain additions (non pure clays) could explain this behavior which is not in line with

forecast.

The rheological behavior depending on pH is specific to each raw material and cannot, at our current state of knowledge, be generalized.

Dispersant effect on the viscosity of clay suspensions (MILESTONE #8-a)

The effect of various clay dispersants upon the viscosity of natural earth muds was compared. The used dispersants are the HMP (sodium hexametaphosphate), PAA (polyacrylic acid), the Darvan C and Darvan 7 (sodium polymethacrylate). They were selected for their microstructures and different action modes.



Rheological measures upon suspensions of earth from Brézins

Having studied various dispersants on four very different clay powders, we note that the addition of a dispersant reduces the suspension viscosity and greatly reduces the flow threshold. This thinning effect is observed for the fine fractions of all 3 soils, despite very different clay compositions and other ferric like impurities: illite and kaolinite for AC0100 fines, kaolinite for the red earth, and illite and muscovite for the earth from Brézins. This result is rather surprising, since we find that the effects of dispersants are very similar on different suspensions, while their mode of action and/or their molecular weight are very different. This point deserves to be studied in more detail, but in a practical point of view, this indicates that the use of a dispersant on these materials is quite robust.

Dispersion effect on the microstructure and on mechanical properties

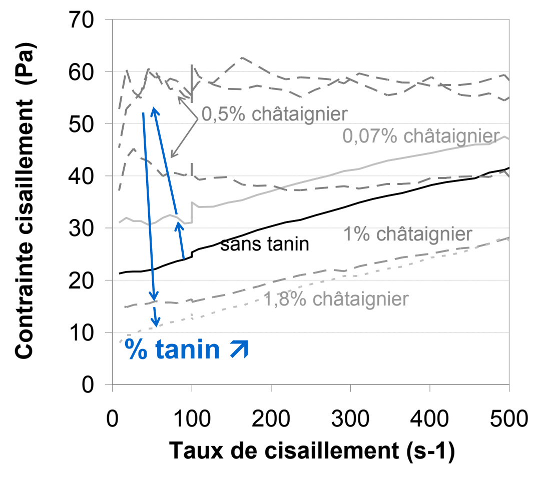
A practical consequence of clay dispersion is an increased by a factor between 1.5 and 2 of mecanical compressive strength, noted fc in the chart below. This result was verified for several soils and several dispersants. Microstructure analyses by mercury porosimetry show a modification of the porous network in the case where clay is dispersed at the time of implementation. These results were presented at the symposium TERRA 2012 (appendix 22) and are the subject of an extended scientific publication which is currently being drafted.

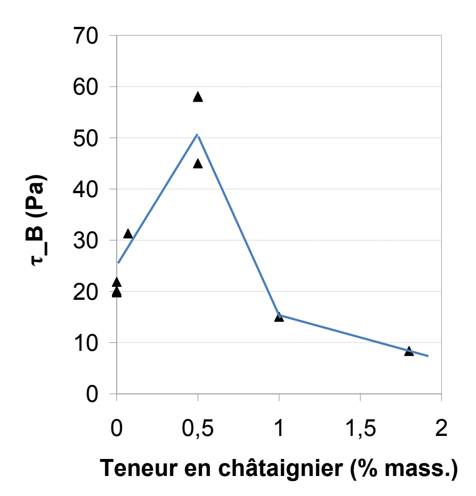
Dispersant	Test-tube quantity	Initial water content (%)	ρ_{dry} (g/cm^3)		f_c (MPa)	
			moy	Standard deviation	moy	Standard deviation
None	4	15.1	2.002	0.006	2.97	0.17
0.5% PAA	5	13.2	2.061	0.017	5.62	0.23
0.5% Na-HMP	5	12.4	2.062	0.015	4.81	0.16

Tannins, natural dispersants? (MILESTONE 8-c)

Rheological measurements were performed on natural earth suspensions where different tannins were introduced. The most effective dispersion is obtained with the chestnut tannin, then with the quebracho, the valonée and the myrobalan, for the selected content of 1.7%. It is possible that this is not the optimal content for all these tannins.

When the tannin dosage increases, the local threshold starts to increase sharply before decreasing for dosages above 1%. The effect of tannin upon on the fluidity of an earth suspension is very sensitive to the dosage of tannin which is introduced.





Influence of the chestnut tannin content upon earth from Brézins suspension rheology (on the left : rheogram, on the right : flow threshold)

Tannin has an acidifying effect: the suspension goes from a 7.5 natural pH without tannin to a 6.2 pH with chestnut tannin. Without modifying this new pH, the local threshold of earth suspension is not zero, but very much diminished. The effect of the tannin on the suspension rheology depends on the pH: the addition of ammonia leads firstly to a more viscous behavior of the suspension to a 7.6 pH, then a sharp fluidizing of 9.5 pH. Chestnut tannin used at 9.5 pH seems as effective as Darvan 7S: the optimal state of dispersion, characterized by a flow threshold of zero, is reached.

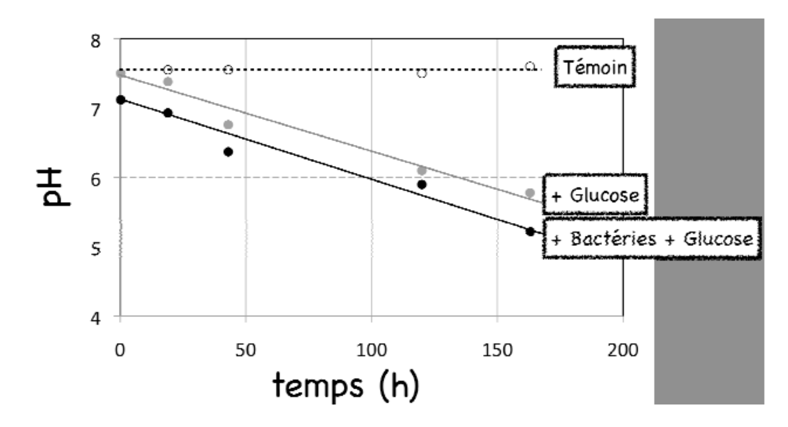
Tannin can therefore have an interesting dispersing effect, but under well controlled pH conditions and concentrations.

Coagulation study using a pH shift and a change of ionic strength (MILESTONE # 9)

Our approach regarding the liquid-solid transition issue consisted on the physical gelation aspect alone, i.e. pH and ionic strength variation. Four materials were studied: earth from Brézins, argilo-calcareous fines, and ALSIH and BS4 kaolinites.

The addition of NaCl to change the ionic strength had no significant effect on the rheology of non-dispersed suspensions. On the contrary, in the presence of a dispersant, from a deflocculated state, an increase of the ionic strength coagulates the suspension. Changes in viscosity and especially of the flow of threshold remain modest. The objective of rapidly–form-removable products for a few days seems unrealistic using this method alone.

We also considered a change in pH by bacterial action. An initial bacteria supply was induced by an addition of yogurt in the dispersions. Then, in order to ensure the proliferation of bacteria, glucose was regularly added as a nutrient. The change in pH and rheology was studied as a function of time for the bacteria and glucose sample and a control sample. A net acidification with time of the environment is observed, pH increases going from 8.1 pH (natural pH of FAC) to 4.5 in 10 days. This acidification has different consequences depending on the rheology of the earth in question. It seems it is not enough on itself to cause a liquid-solid transition.



Suspension pH evolution through bacterial activity (« Control sample » : earth; "+Glucose": earth + alimentary sugar; "+Bacteria +glucose": earth + yogurt + sugar)

TASK 6 - Development of new clay-biopolimer binders (MILESTONES # 12,13 and 14)

Detailed report: APPENDIX 6 (Deliverable 7)

In order to limit testing, the study focuses on two natural organic additives which are known in the field to give excellent results: carob and guar gum, both of the galactomannans family.

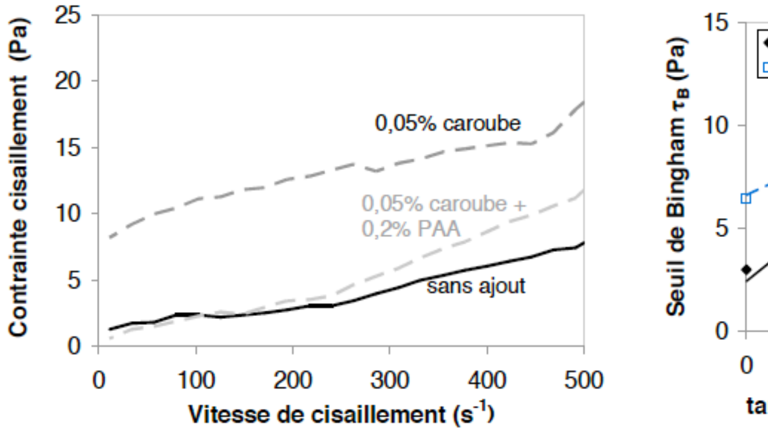
Galactomannans effect on the consistency and rheology of clay muds

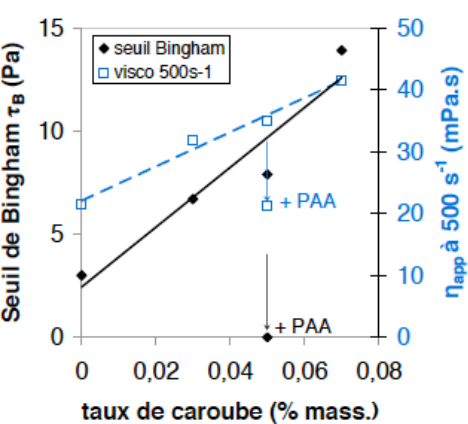
The rheological study of suspensions containing clays and biopolymers aims to determine the optimal conditions for the solution treatment of the studied biopolymers, and what are the optimal levels of product to use for the implementation of composite earth / biopolymers: dispersant content for clays, biopolymer content.

Galactomannans optimal dissolution conditions were determined: carob solution must be heated for 1 h at 85°C; guar gum solution should be stirred for 24hrs.

Rheological measurements were performed on earth suspensions as well as water demand measures on more concentrated suspensions. It was previously shown that the fluidizing effect for dispersants HMP and PAA depends very little on the amount of dispersant added. The minimum quantity of dispersant to be introduced is of 0.3% for the HMP and of 0.5% for the PAA relative to earth mass.

On the contrary, the addition of carob in an earth suspension has the effect of making the earth suspension much less fluid, and this effect is proportional to the added amount of biopolymer. This also results in a greater water demand from concentrated suspensions.
Finally, it was shown that the PAA and the HMP are compatible with carob insofar they remain effective in the presence of the biopolymer; neither do they cancel carob's gelling effect.





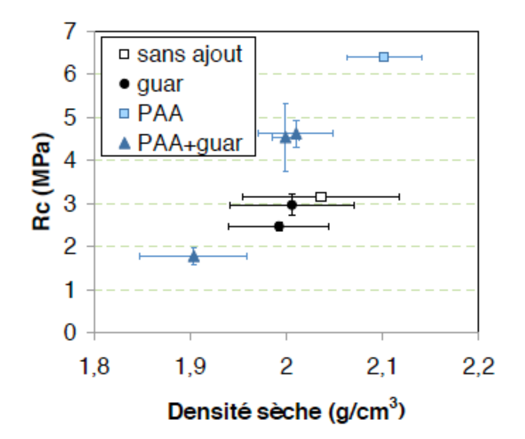
Effect of a dispersant (PAA) on the rheological behavior of a Brézins earth suspension (left : rheogram ; right : viscosity and yield stress)

Effect of the galactomannans on the mechanical properties of earth

Implementation and mechanical characterization of earth/biopolymer composites were studied at a two-level material : at a "binder" scale (or fine mortar, particles < 100μm), and at the mortar scale (<2mm particles). The aim is to highlight the benefits of using such biopolymers in earth construction, focusing on mechanical properties. It was chosen to work at a fixed consistency in order to approach field conditions: in a construction site it is needed to adjust the water content of the materials used so that the consistency is adapted to the implementation technique.

Once dry, both composite types were characterized using various techniques in order to determine the impact of gelling biopolymer and dispersants upon the final mechanical properties.

Characterizations show that the dry density is a determining parameter for mechanical properties, and that it mainly depends on the mixtures water demand when implemented. As it was previously shown that studied biopolymers increase water demand, they logically lead to a decrease in the final density of the composites, which is detrimental for the mechanical properties.



We wondered about the possible interest of galactomannane upon the kinetics of the composites hardening: does the gelling power of these polymers allow earth to freeze more quickly during the drying? Can we take advantage of this to turn it out/remove it from the formwork earlier? Strength follow-up depending on time shows that it is not the case in the experimental conditions chosen here: kinetics evolution of the strength is similar with and without gelling agent.

Thus, by working on a fixed consistency, which is a realistic constraint given the construction site requirements, it was not possible to highlight a notable interest for the use of galactomannanes in the elaboration of earth/biopolymer composites.

WG3 - Coproduct recovery from aggregate quarries

Partners : CB / Group DGCB - ENTPE / MATEIS -INSA Lyon

Within Working Group 3, entitled "Coproduct recovery from aggregate quarries Recovery of co aggregates quarries", Carrières du Boulonnais attended through further studies to the use and adaptation of argilo-calcareous fines on research studies conducted within WG2. The final application to this is the development of innovative earth products (Task 7).

Efforts focused largely on the formulation of a fluid clay-based concrete using argilo-calcareous fines and aggregates from Carrières du Boulonnais. Works related to this task are presented in Appendix 7 of this report (deliverable 8). This new clay-based concrete was implemented in October 2013 on the site of the Maison des Marais in St Omer (Pas-de-Calais) by the company CARACOL. This pilot site corresponds to task 9 of WG4 and will be described later.

In addition to studies carried out at MATEIS -INSA laboratory in Lyon and at DGCB - ENTPE on argilo-calcareous fines FACs (see the results of working groups WG1 and WG2), Carrières du Boulonnais participated in a joint study with DGCB - ENTPE on the characterization of argilo-calcareous fines-hemp shives mixtures (APPENDIX 15).

TASK 7 – Development of innovative earth products

Detailed Reports : APPENDIX 7 (Deliverable 8), APPENDIX 16, APPENDIX 17

Formulation of a clay-based concrete using argilo-calcareous fines

The objective of this study is to develop a clay-based concrete formula using aggregates and argilo-calcareous fines, which are coproducts from aggregate quarries coming from Carrières du Boulonnais. This clay-based concrete was formulated and produced to achieve the exposure modules in the Maison des Marais currently under construction at Saint Omer, Pas-de-Calais. This project is also an opportunity to conduct a pilot site within the BAE project framework of which one of the objectives is the quarry coproducts recovery turning them into innovative earth-based building materials.

Specifications for clay-based concrete were as follows:
- Class subsidence S4 leaving the power plant with a subsidence of the Abrams cone targeted to 180 mm,
- Maintained rheology of about 1 hour and ½ allowing the transportation of the concrete from the site plant and to transfer it to molding using a pump,
- Rc ≈ 1.5MPa .

Developed modules are non-load-bearing, but they contain aquariums, models, screens, etc.. The material must have good surface quality and strength, particularly at the edges. Besides, controlled modules include several layers which present different shades. It is necessary to find a simple and effective way to attain shades.

Formulation work has been done by the Carrières du Boulonnais with the help of CARACOL, particularly within Lucile Couvreur internship framework (report APPENDIX 16). The formula proposed by CARACOL was adopted and modified to better meet the specifications, with the available materials for construction. The formula used for the site is given in the table below.

Identification	kg/m^3
Cement CEM I 52,5N CE NF Lumbres	90
Argilo-calcareous fines AC 0100	225
Calcareous sand 0/4mm SS1204	439
Marine sand 0/4mm A5	439
Gravel (chippings) 4/12mm GL0412	864
Dispersant Pozzolith 390N (1,4% m.l.)	4,5
Efficient water	217

It was decided to add a small amount of cement in order to remove the material from the formwork faster. The presence of cement influences the rheological behavior of the AC0100 making the thinning more difficult. To determine an optimal formulation, various dispersants were tested. Among all the adjuvants used, the Pozzolith 390N proved itself to be the most effective. A formulation which meets the specifications was then established with this adjuvant. It was then validated at scale 1. The properties of the obtained concrete are given in the table below.

Subsidence of the Abrams cone, mm A T_0 A T_{1h}	 169 161
Cool concrete density, kg/m^3	2313
28-day hardened concrete density à 28 jours, kg/m^3	2209
Rc upon 15x15 cubes after a 35-day curation, MPa	4,0
Rc upon 15x15 cubes after a 28-day curation and a 7-day drying at 20°C, MPa	3,6

Earth-hemp-based products using argilo-calcareous fines

Following research works carried out in Working Group 2, further characterization of earth-hemp shives-based composites using argilo-calcareous fines (AC0100) were conducted. The objective was to test the feasibility of an industrial development for such products, by specially checking the absence of mold growth during the drying of these new materials.

The results are convincing for the composites AC0100 (85%)-hemp shives (15%) and AC0100 (70%)-hemp shives (30%).

Experiments at the Grands Ateliers followed these results in order to validate the feasibility of a technology transfer (see WG4-Task 8).

WG4 - Technology Transfer

Partners: CRAterre-ENSAG / Grands Ateliers / CARACOL / CB Group / AKTERRE / DGCB-ENTPE / MATEIS-INSA de Lyon / CTMNC

Within working group WG4 entitled "technology transfer", industrial partners prepare the transfer of new processes and materials on the market in several steps.

The experimental platform Grands Ateliers is the first validating step in new development processes thanks to the testing at scale 1 by CARACOL manufacturers (Task 8). These tests were carried out in May-June 2011, May-June 2012 and May-June 2013 at the Grains d'Isère annual festival organized by CRAterre-ENSAG. These experiments involved the participation of CRAterre-ENSAG, of AKTERRE and CARACOL companies and of MATEIS-INSA from Lyon and DGCB-ENTPE laboratories.

CARACOL carried out several pilot projects (Task 9), particularly in order to test the clay-based self-leveling and self-placing concretes for horizontal applications such as slabs or monolithic walls. The company has a growing demand for environmental clay-based concrete projects. Works on this task are detailed in deliverable 9 in APPENDIX 8.

The CB group (Carrières du Boulonnais), CARACOL and AKTERRE pursue the development and production of prefabricated or ready-to-use earth materials (Tasks 10 and 11), including light earth-hemp products.

TASK 8 - Experiments on scale 1

Detailed Reports : APPENDIX 4 (Deliverable 5), APPENDIX 8 (Deliverable 9), APPENDIX 17

Three experiment sessions were conducted in 3 years at the Grands Ateliers in the months of May-June during the Festival Grains d'Isère organized by CRAterre -ENSAG.

In 2011, rammed earth and earth-hemp based walls with a dimension of 1m x 1m x 0.2 m were manufactured by CARACOL (2 dosages: 85/15 and 70/ 30). They were intended for hygrothermal tests carried out at ENTPE within tasks 3 and 4. They were characterized after 18 months of drying under ambient conditions.

In 2012, a first prototype for the pilot site of Maison du Marais in St Omer was carried out by CARACOL (APPENDIX 17). This test allowed to test a provisional formulation, flexible moldings as well as different color shades obtained through pigments.

The same year, a slab was molded in self-levelling unstabilized clay-based concrete (without cement) with a formula developed based on earth from Brézins. Preliminary tests carried out at INSA and at Grands Ateliers allowed to determine the optimal granular skeleton and the suitable dispersant in order to obtain a large fluidity with a minimum of water. The objective was achieved with a fluid consistency for only 10% of water. The slab cracked during drying. Formulation work should then be pursued (APPENDIX 4).

Walls were manufactured using argilo-calcareous fines based concrete intended for hygrothermal tests. They were not characterized within this project but may be in future research works.

In May 2013 a second prototype for the Maison du Marais in St Omer was achieved. This validated the formula developed for the site which took place a few months later. Molded concrete is easily implemented in the moldings and does not crack despite the complex geometry of the completed module (APPENDIX 8). Formulation work to achieve non-stabilized clay-based molded concrete floors was continued. Emphasis was put on the cracking control. The formulations developed helped achieve 50m^2 of clay-based concrete slabs at a Grands Ateliers extension.



Prototype 1 for the Maison du Marais in St Omer (2012)



Environmental clay-based concrete molded slab using earth from Brézins without stabiliser (2012)



Development and achievement of non-stabilized clay-based molded concrete floors at Grands Ateliers (2013)

TASK 9 – Pilot construction sites

Detailed Report : Appendix 8 (Deliverable 9), APPENDIX 18

The largest project carried out within the BAE project framework is the **Maison du Marais in St Omer (Pas-de-Calais)**, a museum that will open in 2014. A clay-based concrete was formulated based on argilo-calcareous fines from Carrières du Boulonnais (see Task 7) in order to produce modules that will contain aquariums, models, screens, etc. in the main exhibition hall. This project was carried out in October 2013 by CARACOL and represents 60m^3 of clay-based concrete used at a prefabrication plant from Carrières du Boulonnais

The concrete developed here has an implementation consistency similar to that of a cement concrete, allowing it to be acceptable in a concrete plant, to be transported by a mixer lorry and poured into panels with a lifting pump. The material is therefore fluid, easy to implement with current and well-controlled means, and does not crack during drying. This is new in France for a clay-based concrete. An ATEx demand was submitted upon the CSTB in order to validate the implementation of load-bearing walls with the same product at the **Maison intergénérationnelle project in Manom (57)**.

Other projects were carried out by CARACOL during the 3-year BAE project in which different clay-based concretes were formulated and implemented for different applications :

- Slabs with high thermal inertia (**Haute-Luce (73)** and **Lausane, Switzerland**): these slabs are composed of several layers with different functions (coating of water pipes, body, finish). Three hard oil layers are applied to harden the surface. The drying of the first layers is long, which is constraining for the site. Also, the applied clay-based concretes are most of the time stabilized with cement, plaster or lime for a faster hardening. At the end of the project, an unstabilized slab 8cm thick was successfully performed for an extension at the Grands Ateliers.

- Renovation sites: **recovery of crackings in rammed earth walls (Vinay, 38); leveling at a rammed earth barn (Paladru, 38).** Molded clay-based concretes represent a particularly interesting response for the renovation of heritage using earth because they have good mechanical and aesthetic compatibility with the frame and are easily implemented (molded, vibrated).

- Bearing walls made of clay-based concretes formulated with different raw materials: local earth and pozzolan aggregates at **St Didier s/ Aubenas (07),** earth from Brézins and sand for concrete for a farm-house block in **Sassenage (38).** These concretes are molded and vibrated. They are stabilized with 3 or 4 % cement to enable the removal from molds. The projects carried out have tested various means of production (mini- construction plant, bucket mixer, planetary mixer, backhoe, crane, etc.).

Formulations made by CARACOL for these sites have been refined over the BAE project, including a better consideration of the grain-size distribution, the use of dispersants and the realization of some project at a low water content and unstabilized BAE.

TASKS 10 AND 11 - Innovative earth product production and dissemination

Detailed report : APPENDIX 8 (Deliverable 9)

Non-structural slabs

Various techniques were applied during the BAE research program: from a floated slab to a vibrated slab. The formulations of these clay-based concretes were mainly worked with earth from Brézins produced by AKTERRE. BAE slabs are perspirant and therefore very relevant for heritage renovation. They may also be used for their high inertia for the development of heated floors.

Several attempts to make self-placing clay-based concretes were carried out during Grains d'Isère festivals. Granular re-composition and the use of dispersants help obtain very satisfactory results regarding the handling and workability of these products. Some adjustments are still needed to avoid shrinkage cracking during drying. The addition of a low percentage of cement gives good results.



Making of a clay-based concrete slab vibrated with floor heating

Bearing walls

Several formulations of clay-based concrete for bearing walls were developed during these three years. The use of earth from Brézins (AKTERRE) and FAC (CB) gave good results with a very low cement stabilisation (3%). Several projects were completed with these innovative products, with the implementation tools and technology of cement concretes (needle vibration, concrete moldings, etc..). The high point of this technology transfer took place with the Maison des Marais project in St Omer where, thanks to coordinated actions of the different partners, a clay-based concrete was able for the first time to make a transition in a concrete plant and a mixer lorry. This application opened the door to the industrialization of clay-based concrete for load-bearing walls.

Light clay-based concretes

Research on earth-hemp composites carried out at the ENTPE resulted in different products such as the **earth-hemp brick** or **MEGABLOC**. These materials, made with dosages in the range of 10% hemp to 90% earth, give good mechanical performance and are excellent hygrothermal regulators above all. Earth-hemp brick size can vary to give birth to other products such as MEGABLOC which would be the cousin of big bales of straw or of gross from the quarry Gar stones. This MEGABLOC could be used as a bearing element having very good insulation and hygrothermal regulation performances. Similarly, the size of this brick can be reduced in order to be used as slabs in a wooden floor.

AKTERRE currently markets a lime-hemp-based product which is projected onto the timber frame or in insulation (indoor/outdoor). Earth-hemp formulations developed during the BAE research program are well suited to this type of implementation. The use of dispersants decreases the amount of water used during installation and therefore favors a more rapid drying .

A final product was tested during the Grains d'Isère 2013 festival: the **placoterre**. This type of material is being produced and marketed by the German company CLAYTEC. In our case, the innovation lies in the earth-hemp mix at different dosages and in the use of dispersants to facilitate the production of this material. Different screwable panels can be produced with suitable hemp dosages provide either thermal strength or thermal inertia. These earth panels are simply screwed to a framework (doubling, partition wall ...) and ready to receive plaster or plasterboard.



Lite clay-based concrete products: mégabloc on the left, placoterre on the right

Valorisation and communication des résultats

The results of the project have been presented and published by several media :

- Oral communication: « Axes de recherche, projet BAE (Béton d'Argile Environnemental) » presented by Romain Anger (CRAterre-ENSAG) during the « Journée terre crue - Les conditions de réussite de la terre crue - Caractérisation and règles professionnelles » organised by CTMNC at Ester Technopole, Limoges, october 18th, 2010.

- Oral communication and article: « Béton d'argile environnemental : un matériau innovant » (authors : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) and presented during the thematic day «Ecomatériaux pour la construction» organised the 30th june 2011 at INSA in Lyon by Mecamat (groupe français de mécanique des matériaux), Amac (association pour les matériaux composites) and INSA in Lyon (APPENDIX 19).

- Article, oral presentation and publication in the conference proceedings (Ed Ben Obinero Uwakweh, 2011): « Environmental clay concrete: an innovative material » (authors : B.T. Truong, L. Ronsoux, M. Moevus, L. Fontaine, R. Anger, L. Arnaud, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon) and presented during the international conference « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organised du 1er au 4 novembre 2011 à Hanoi au Vietnam sous les auspices du International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries (APPENDIX 20).

- Article, oral presentation and publication in the conference proceedings (Ed. Ben Obinero Uwakweh, 2011, pp. 127-131): « Building material based on earth and plant particles » (authors : L. Arnaud, C. Barras) and presented during la international conference « CIB-W107, innovation and sustainable construction in developing countries », organised from 1st to 4th november 2011 in Hanoi (Vietnam) by the International council for research and innovation in building and construction (CIB), working commission 107 in developing countries (APPENDIX 21).

- Poster: « Environmental clay concrete » (authors : M. Moevus, L. Ronsoux, Y. Jorand, S. Maximilien, C. Olagnon, L. Fontaine, R. Anger) presented during the «workshop on ceramic processing science» for the MATEIS laboratory of INSA Lyon and the STEPS laboratory of Politecnico di Torino, and supported by the JECS TRUST in Bardonecchia (Italy) the 19th and 21th january 2012.

- Article, oral presentation and publication in the conference proceedings: « Poured earth as a concrete » (authors : L. Ronsoux, M. Moevus, Y. Jorand, S. maximilien, C. Olagnon, R. Anger, L. Fontaine) presented during the 11th international conference Terra 2012 in Lima (Peru) from 22th to 27th april 2012 (APPENDIX 22).

- Article, poster and publication in the conference proceedings: « Hygro-thermo-mechanical properties of earthen materials for construction : a literature review » (authors : M. Moevus, R. Anger, L. Fontaine) presented during the 11th international conference Terra 2012 in Lima (Peru) from 22th to 27th april 2012 (APPENDIX 23).

- Oral communication: « Environmental Clay Concrete : an innovative material » presented by Anne-Monique Bardagot (CRAterre-ENSAG) during the Conference on Earth Architecture in Hangzhou (Chine), in december 2011.

- Poster: « Comportement de murs en pisé soumis à une compression localisée » (authors : T.T. BUI, S. MAXIMILIEN, R. ANGER, A. LIMAM) presented by Sandrine Maximilien (INSA Lyon) during the 31th universitarian meetings of AUGC from 29th to 31th may, Cachan (APPENDIX 24).

- Article to be submitted to Applied Clay Science: "Effect of a dispersant on the mechanical behavior of a model mortar based on clay binder" (authors : M. Moevus, Y. Jorand, C. Olagnon, S. Maximilien, R. Anger).

ANNEXES

ANNEXE 1 : LIVRABLE 1 - ETAT DE L'ART DES CARACTÉRISTIQUES DE LA TERRE CRUE....................1
ANNEXE 2 LIVRABLE 2+3 - CARACTÉRISATIONS HYGROMÉTRIQUES, MÉCANIQUES ET THERMIQUES DES MATÉRIAUX TYPES 2
ANNEXE 3 LIVRABLE 4 - FORMULATION ET PERFORMANCES MÉCANIQUES ET THERMIQUES DE COMPOSITES TERRE - CHANVRE..3
ANNEXE 4 LIVRABLE 5 - COULER LA TERRE À L'AIDE DE DISPERSANTS NATURELS..........................4
ANNEXE 5 LIVRABLE 6 - TECHNIQUES DE COAGULATION POUR LA CONSTRUCTION EN TERRE........5
ANNEXE 6 LIVRABLE 7 - ELABORATION DE NOUVEAUX LIANTS ARGILE / BIOPOLYMÈRES 6
ANNEXE 7 LIVRABLE 8 - VALORISATION DES FINES ARGILO-CALCAIRES 7
ANNEXE 8 LIVRABLE 9 - BÉTONS D'ARGILE : EXPÉRIMENTATIONS ET CHANTIERS PILOTES 8
ANNEXE 9 CARACTÉRISATIONS DES MATIÈRES PREMIÈRES ET ANALYSES (CTMNC)......................9
ANNEXE 10 EXPÉRIMENTATIONS À L'ÉCHELLE 1 (GRANDS ATELIERS) 10
ANNEXE 11 CARACTÉRISATION MÉCANIQUE DE LA TERRE (INSA) 11
ANNEXE 12 RAPPORT D'ACTIVITÉS MENÉES À MATEIS (INSA) 12
ANNEXE 13 BIBLIOGRAPHIE DE LA THÈSE DE ROMAIN ANGER..13
ANNEXE 14 ANALYSE DES ESSAIS HYGROTHERMIQUES (INSA-ENTPE) 14
ANNEXE 15 MÉLANGES AC0100-CHÈNEVOTTE (ENTPE-GROUPE CB-INSA)...............................15
ANNEXE 16 RAPPORT DE STAGE DE JORIS NEYSSENSSAS (CARACOL)..16
ANNEXE 17 RAPPORT DE STAGE DE LUCILE COUVREUR (CARACOL) 17
ANNEXE 18 FABRICATION D'UN BAE EN CENTRALE POUR LE CHANTIER PILOTE DE ST OMER (GROUPE CB)...18
ANNEXE 19 ARTICLE POUR LA JOURNÉE "ECOMATÉRIAUX POUR LA CONSTRUCTION" (JUIN 2011) 19
ANNEXE 20 ARTICLE 1 POUR LA CONFÉRENCE CIB-W107 (HANOÏ, NOV. 2011) 20
ANNEXE 21 ARTICLE 2 POUR LA CONFÉRENCE CIB-W107 (HANOÏ, NOV. 2011) 21
ANNEXE 22 ARTICLE 1 POUR LA CONFÉRENCE TERRA 2012 (LIMA, AVRIL 2012).........................22
ANNEXE 23 ARTICLE 2 POUR LA CONFÉRENCE TERRA 2012 (LIMA, AVRIL 2012).........................23
ANNEXE 24 ARTICLE POUR LES RENCONTRES DE L'AUGC À CACHAN 24

ANNEXE 1 :

Livrable 1 – Etat de l'art des caractéristiques de la terre crue

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement

Coordination : Valérie Wathier / Christian Crémona



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 1

Caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre crue : bilan de la littérature

Juin 2012



Mariette Moevus, Laetitia Fontaine, Romain Anger

Laboratoire CRAterre-ENSAG

60, avenue de Constantine - BP2636

38036 Grenoble Cedex 2

Le projet de recherche **Béton d'Argile Environnemental** (B.A.E.) est financé par le Ministère de l'Écologie, du Développement durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) dans le cadre du programme incitatif C2D2 (Concevoir et Construire pour le Développement Durable).

Ce projet, initié en 2010 et qui se poursuivra jusqu'en 2013, rassemble 8 partenaires de recherche et industriels :

- le laboratoire CRAterre de l'ENSAG (responsable scientifique)
- le laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon
- le département DGCB de l'ENTPE
- les Grands Ateliers (Villefontaine)
- le Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction (CTMNC)
- l'entreprise Carrières du Boulonnais
- l'entreprise Akterre (distributeur de matériaux de construction)
- l'entreprise Caracol (constructeur en terre crue)

Le présent document correspond au **livrable 1** intitulé « **Caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre : bilan de la littérature** », sous la responsabilité de CRAterre-ENSAG.

Sommaire

1 Introduction 6
2 Mise en œuvre 7
2.1 Techniques constructives 7
2.2 Caractérisation des terres 7
2.3 Consistance recherchée 9
2.3.1 Teneur en eau optimale pour la terre compactée 9
2.3.2 Caractérisation de la terre à l'état plastique 10
2.3.2.1 Comportement rhéologique 10
2.3.2.2 Consistance et maniabilité 13
2.4 Densité sèche 15
3 Propriétés hygrométriques 18
3.1 Isothermes de sorption 18
3.1.1 Description 18
3.1.2 Valeurs recensées 20
3.2 Isotherme de succion, ou courbe de rétention d'eau 21
3.3 Perméabilité à la vapeur d'eau 23
3.3.1 Description 23
3.3.2 Valeurs recensées 24
3.4 Absorption capillaire 25
3.5 Retrait et gonflement 26
3.5.1 Description 26
3.5.2 Valeurs recensées 28
4 Propriétés mécaniques 31
4.1 Essais de compression uniaxiale 31
4.1.1 Artefacts 31
4.1.1.1 Représentativité de l'éprouvette 31
4.1.1.2 Frettage 32
4.1.1.3 Rugosité de surface 33
4.1.1.4 Flambement 34
4.1.1.5 Mesure de la déformation 34
4.1.2 Protocoles d'essais spécifiques 35
4.1.2.1 Essai RILEM sur demi-blocs maçonnés 35

4.1.2.2 Essai de flexion 3 points....36
4.1.3 Loi de comportement....36
4.1.4 Isotropie....37
4.1.5 Module de Young....39
4.1.5.1 Paramètres d'influence....39
4.1.5.2 Valeurs recensées....41
4.1.6 Résistance à la compression....42
4.1.6.1 Paramètres d'influence....42
4.1.6.2 Valeurs recensées....44
4.1.6.3 Normes....46
4.2 Résistance à la traction....47
4.2.1 Essai de fendage....48
4.2.2 Essai de flexion 3 points....49
4.2.3 Normes....50
5 Propriétés thermiques....51
5.1 Inertie thermique....51
5.1.1 Capacité thermique (ou chaleur spécifique)....51
5.1.1.1 Description....51
5.1.1.2 Valeurs recensées....52
5.1.2 Inertie latente....53
5.2 Conductivité thermique....54
5.2.1 Description....54
5.2.2 Valeurs recensées....55
5.3 Autres propriétés de transfert thermique....58
5.3.1 Diffusivité....58
5.3.2 Effusivité....59
6 Durabilité....60
6.1 Essais indirects....61
6.1.1 Absorption de surface....61
6.1.2 Test d'abrasion à la brosse métallique....61
6.1.3 Résistances humides / sèches....62
6.2 Essais accélérés....62
6.2.1 Essai d'érosion accélérée ou d'arrosage....62
6.2.2 Essai de goutte à goutte....63
6.2.3 Vieillissement....63

6.2.4 Essai de gel-dégel 63
6.3 Validité des essais de laboratoire 63
6.4 Paramètres influençant la durabilité d'une terre 64
6.5 Essais de vieillissement en conditions réelles 64
7 Conclusions et synthèse des propriétés de la terre crue 66
8 Références bibliographiques 68

1 Introduction

La terre crue, utilisée comme matériau de construction, est encore mal connue du monde scientifique.Elle l'est pourtant des bâtisseurs qui, au fil des siècles, ont réussi à percer les secrets du matériau pour accomplir de véritables prouesses techniques.

A l'heure actuelle, les bureaux d'étude se heurtent au manque de données fiables concernant les propriétés de la terre pour la construction. Les normes sont peu nombreuses, partielles et concernent souvent les blocs de terre comprimée (BTC) stabilisés au ciment.

Il existe beaucoup d'autres techniques de construction en terre crue, sans stabilisation minérale, qui ont fait leurs preuves : en témoignent des ouvrages vieux de plusieurs siècles comme les villes de Ghadamès en Libye et Shibam au Yémen avec leurs gratte-ciel et leurs mosquées, le château fort de Baños de la Encina en Andalousie, la mosquée de Djenné au Mali, certains tronçons de la muraille de Chine, les tulous, grandes habitations communautaires des Hakkas en Chine, ou plus localement les très nombreuses fermes en pisé de la région Rhône-Alpes. Autant d'exemples qui montrent qu'il est possible de construire des bâtiments durables en terre crue.

Ce rapport est une actualisation des connaissances concernant les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et hygrométriques de la terre, 22 ans après la publication du Traité de Construction en Terre [Houben1989]. Il concerne avant tout les propriétés intrinsèques du matériau. Cet état de l'art est une occasion de faire un état des lieux des connaissances, et de mettre en lumière les manques de données techniques qu'il serait utile de combler.

Les documents consultés sont issus du centre de documentation du laboratoire CRAterre-ENSAG et de revues scientifiques. Nous n'avons retenu que les résultats pour lesquels les matériaux et protocoles expérimentaux sont décrits au moins de manière succincte. Cela réduit considérablement le nombre de documents utilisables pour ce recensement. Nous nous sommes intéressés uniquement à la terre crue sans stabilisants hydrauliques (ciment, chaux ou plâtre), ce qui élimine encore une grande partie des études scientifiques disponibles.

2 Mise en œuvre

2.1 Techniques constructives

Il existe de nombreuses techniques d'utilisation de la terre pour la construction, qui ont été recensées dans le Traité de Construction en Terre [Houben1989]. Les techniques les plus courantes sont listées dans le Tableau 1. On peut distinguer parmi ces techniques deux grandes familles en fonction de la consistance à la mise en œuvre [Velde2008] :

- terre moulée : mise en forme à l'état plastique puis séchage : adobe, bauge, mortier, enduit ;
- terre compactée : compaction statique ou dynamique d'une terre humide non saturée, contenant de l'air : pisé, BTC.

La terre moulée gagne sa cohésion en séchant. Les particules se resserrent naturellement, sous l'effet de la succion résultant des forces capillaires. Ces techniques engendrent beaucoup de retrait, ce qui peut provoquer de la fissuration. Cela justifie le fait de fabriquer des petites unités à assembler en maçonnerie, ou d'ajouter du sable ou des fibres végétales au mélange pour limiter ce retrait et ponter les fissures.

Dans le cas de la terre compactée, la cohésion est obtenue en grande partie par compaction, avec un apport d'énergie pour resserrer les particules et densifier le matériau. Puis la phase de séchage apporte sa contribution à la cohésion du matériau. Les techniques de compaction engendrent peu de retrait puisque la quantité d'eau qui se retire pendant le séchage est plutôt faible.

Il est possible d'alléger la terre de manière spectaculaire en lui ajoutant une proportion importante de fibres végétales (terre-paille, torchis). On peut ainsi obtenir un matériau très léger qui peut assurer l'isolation thermique d'un bâtiment.

Une autre technique se développe actuellement, notamment en France : celle des briques extrudées. Ce procédé est utilisé par les briquetiers, qui commencent à commercialiser des produits crus.

Pisé	la terre est comprimée en masse avec un pisoir dans des banches, couche par couche et banchée par banchée.
Bloc de terre comprimée (BTC)	la terre est comprimée dans des moules à l'aide d'un petit pilon ou avec une presse. La compression peut être statique ou dynamique, en déplacement ou en charge de compaction.
Adobe	brique moulée, manuellement ou de manière mécanisée, à partir d'une terre malléable souvent ajoutée de paille et séchée au soleil.
Bloc de Terre Allégée (BTA)	la terre est mélangée à des fibres végétales (paille, chènevotte), puis est moulée ou comprimée de manière à obtenir une brique légère.
Bauge	"paquets" de terre façonnés à la main et empilés pour former un mur.
Torchis	terre souvent mélangée à de la paille, façonnée sur armature.
Mortier	il permet d'assembler les blocs en maçonnerie.
Enduit	couche extérieure de protection ; recherche de résistance à l'eau, de dureté, d'esthétique, d'adhérence.

Tableau 1 : Techniques de construction en terre les plus courantes.

2.2 Caractérisation des terres

Les terres naturelles ne sont pas toutes adaptées à une technique de construction particulière ; et de même, des techniques de construction différentes requièrent des qualités de terre différentes. Il est donc judicieux de choisir la technique de construction la plus adaptée à la terre disponible. La diversité des techniques existantes découle de la diversité des terres disponibles à la surface du globe.

S'il est possible de donner des recommandations dans les grandes lignes pour faciliter la sélection de la matière première, on sait que les exemples sont nombreux de terres qui ne correspondent pas aux

recommandations courantes mais donnent pourtant de bons résultats [Accetta2003]. Néanmoins, il est souvent utile sur le terrain de disposer d'outils de caractérisation et de critères simples pour choisir une terre de qualité appropriée, ou éventuellement la modifier pour faciliter son utilisation (par tamisage ou amendement de sables ou de graviers par exemple).

Plusieurs paramètres sont couramment utilisés pour déterminer la convenance d'une terre : les principaux sont la **distribution granulométrique** (obtenue par tamisage et sédimentométrie) et la **plasticité** (limites d'Atterberg) [Houben1989]. Delgado et al. ont fait une synthèse générale des techniques d'identification et de sélection des terres pour la construction, d'après les normes et guides de construction en terre de plusieurs pays [Delgado2007]. Nous nous contentons ici de montrer les recommandations usuelles concernant la granulométrie (Illustration 1) et la plasticité (Illustration 2).

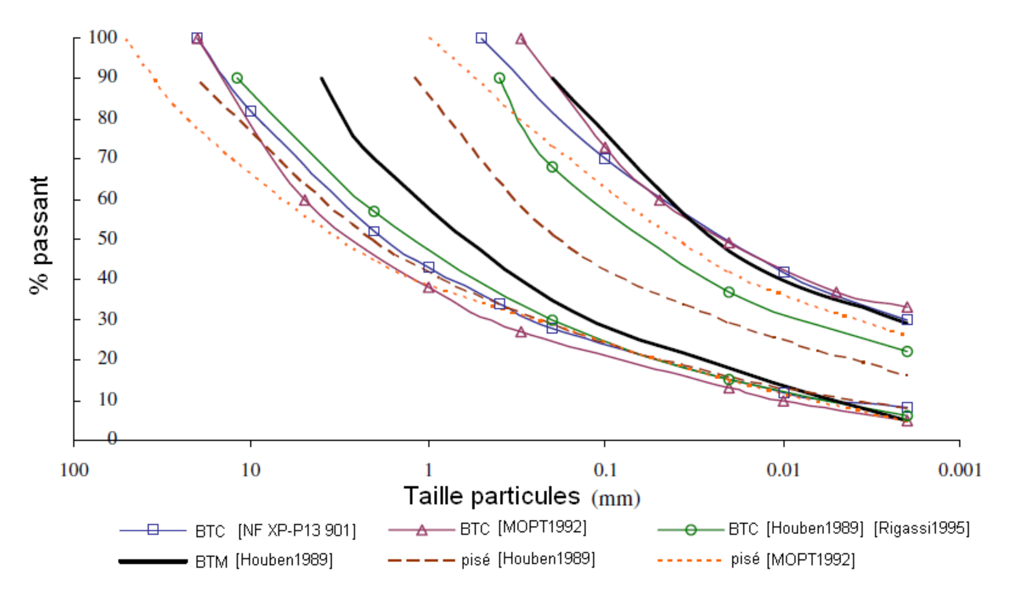


Illustration 1: Enveloppes de courbes granulométriques conseillées pour construire en pisé, en BTC ou en adobe (BTM = Brique de Terre Moulée) [Delgado2007]

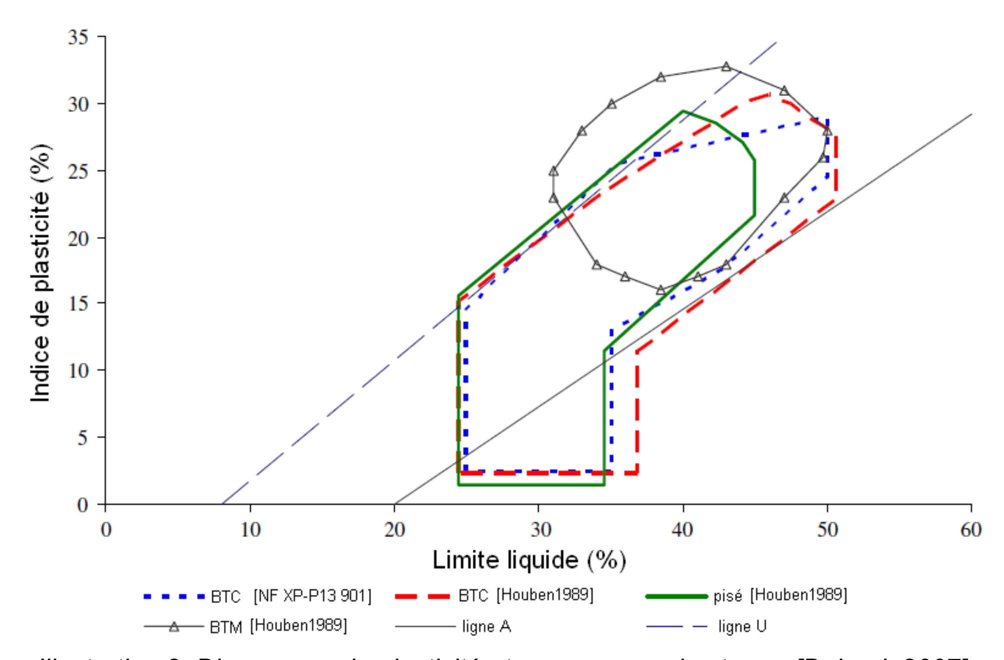


Illustration 2: Diagramme de plasticité et convenance des terres [Delgado2007]

La plasticité d'une terre dépend directement de la teneur en argiles et de leur **capacité d'adsorption d'eau**. Une montmorillonite peut adsorber beaucoup plus d'eau qu'une kaolinite, parce qu'elle a une plus grande surface spécifique et que l'eau peut pénétrer l'espace interfoliaire des plaquettes. La capacité d'adsorption d'eau d'une terre peut se mesurer par l'essai au bleu de méthylène [NF P 94-068] [CDE2000]. La valeur de bleu VBS (exprimée en g de bleu de méthylène adsorbé pour 100g de fines) est environ égale à 30 pour une montmorillonite, à 5 pour une illite, et à 2 pour une kaolinite. Cet essai n'est pratiquement utilisé qu'en France. Pourtant il donne une mesure assez fiable et décorrélée de l'information granulométrique, alors que la détermination très répandue des limites d'Atterberg est plus dépendante de l'expérimentateur, et corrélée à la teneur en argiles que l'on détermine par ailleurs.

La **qualité de l'eau** n'est jamais analysée sur le terrain en tant que telle, pourtant elle influence directement la consistance de la terre à la mise en oeuvre. Si l'on cherche à caractériser une terre de manière intrinsèque, il est important de toujours utiliser une eau de même qualité, comme de l'eau déminéralisée. C'est ce qui est recommandé pour l'essai au bleu de méthylène [CDE2000]. Cette recommandation n'apparaît malheureusement pas pour la détermination des limites d'Atterberg.

2.3 Consistance recherchée

Chaque technique de mise en œuvre requiert une consistance adéquate pour la terre utilisée, qui dépend directement de la teneur en eau comme le montre l'Illustration 3. Lorsqu'on augmente la teneur en eau d'une terre à partir d'un état sec, on commence par augmenter sa cohésion : la résistance au cisaillement augmente fortement, c'est la limite plastique. Puis la pâte devient de plus en plus malléable. Au-delà de la limite liquide, la pâte s'écoule et ne peut plus être modelée [Andrade2011].

Dans le cas de la terre compactée (pisé, BTC), il existe des procédures simples permettant de déterminer la teneur en eau optimale de la terre. Dans le cas d'une mise en œuvre à l'état plastique (adobe, mortier, torchis...), la consistance recherchée n'est pas facile à définir de manière rigoureuse, et elle est souvent déterminée sur le chantier au toucher ou à la truelle. Il existe toutefois des essais permettant de mesurer une consistance et une maniabilité, utilisés notamment dans le cas des mortiers. Ces deux propriétés dépendent directement du comportement rhéologique de la terre au moment de la mise en œuvre, que l'on peut caractériser de manière plus complète à l'aide d'un rhéomètre.

2.3.1 Teneur en eau optimale pour la terre compactée

Dans le cas du pisé ou des BTC, la quantité d'eau est ajustée de manière à obtenir la densité maximale pour une énergie de compaction donnée. Pour cela on utilise un **essai de Proctor** standard ou modifié [Houben1989], ou autre essai équivalent. La terre est compactée dans un moule cylindrique de dimensions connues, par la chute répétée d'une masse calibrée (dans le cas d'une compression dynamique) ou par l'application d'une contrainte par un piston (dans le cas d'une compression statique) [Reddy1993]. La masse volumique est mesurée après compaction d'échantillons à différentes teneurs en eau. La teneur en eau optimale est celle pour laquelle la masse volumique est maximale (Illustration 4).

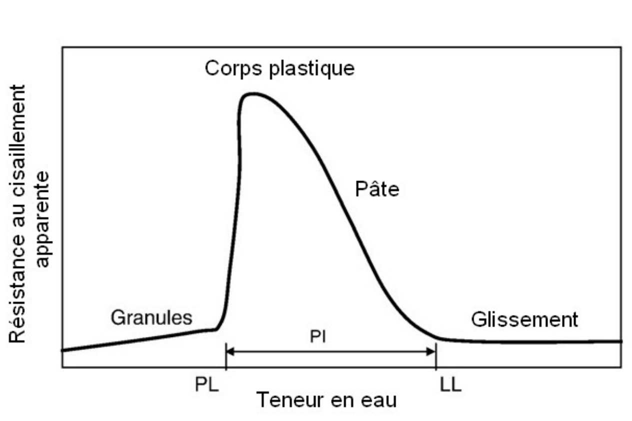


Illustration 3: Relation entre consistance et teneur en eau [Andrade2011]

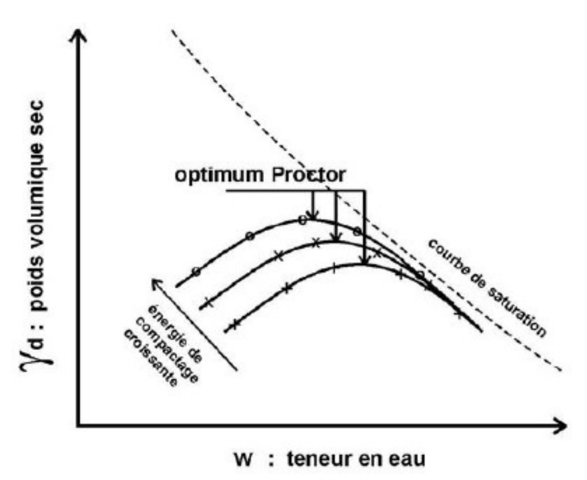


Illustration 4: Détermination de la teneur en eau optimale pour la compaction [Bui2008]

La densité maximale et la teneur en eau optimale correspondante dépendent directement de l'énergie de compaction. C'est pourquoi il est important de choisir un protocole de compaction qui soit équivalent à la méthode de compaction utilisée sur le chantier.

En première approximation sur un chantier, la teneur en eau optimale peut être évaluée de manière plus simple : on comprime une poignée de terre dans sa main et on la laisse tomber de 1,10 m de hauteur. Si la boule se désagrège en 4 ou 5 morceaux, la teneur en eau est correcte. Si la boule reste entière, la teneur en eau est trop élevée, et si au contraire elle se pulvérise, la teneur en eau est trop faible.

Les valeurs de teneur en eau optimale pour la terre compactée relevées dans la littérature sont présentées au paragraphe 2.4 avec les valeurs de masse volumique sèche.

2.3.2 Caractérisation de la terre à l'état plastique

Lorsque la terre est mise en œuvre à l'état plastique, il devient très difficile de définir de manière rigoureuse la consistance visée, et donc la teneur en eau optimale pour l'application voulue. Ce que recherchent les artisans s'exprime en termes sensitifs. Par exemple : "Un mortier facile à mettre en œuvre doit tenir dans la truelle sans coller, bien s'étaler et adhérer sur une surface verticale quand on le jette sur celle-ci." [P'kla2003]. Comment cela se traduit-il en termes scientifiques ? La description la plus rigoureuse de l'état de la matière recherché ici est une description du comportement rhéologique, qui peut se mesurer en laboratoire. Sur le terrain, des essais plus simples permettent de mesurer une "maniabilité", qui ne correspond qu'à une description partielle du comportement rhéologique.

2.3.2.1 Comportement rhéologique

La loi de comportement rhéologique d'un mortier est la relation entre contrainte et vitesse de cisaillement. Elle peut se mesurer sur différents types de rhéomètres : cylindres coaxiaux, plan-plan, à pales. Le choix du rhéomètre se fait avant tout selon la gamme de mesure de l'appareil. Les rhéomètres à géométries plan-plan permettent de mesurer des viscosités plus élevées que les rhéomètres à cylindres coaxiaux. Le principe de la mesure est simple : on impose à la matière un cisaillement (rotation d'une pale ou d'un rotor, ou déplacement d'un plan par rapport à l'autre) et on mesure le couple nécessaire pour atteindre une vitesse de cisaillement donnée. On calcule ensuite la contrainte de cisaillement τ et la vitesse de déformation en cisaillement $\dot{\gamma}$ vues par la matière, à partir du couple mesuré, de la vitesse de rotation imposée et de la géométrie de l'essai. On trace le **rhéogramme** caractéristique du matériau considéré, c'est-à-dire le diagramme de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement.

La viscosité apparente est définie comme étant le rapport entre contrainte et vitesse de cisaillement : $\eta_a = \tau / \dot{\gamma}$. Dans le cas d'un fluide newtonien, elle permet à elle seule de décrire le comportement rhéologique ; elle est égale à la pente du rhéogramme et est constante quelle que soit la vitesse de cisaillement (courbe (a) de l'Illustration 5). Dans les autres cas, la viscosité apparente n'est pas constante, et d'autres paramètres sont nécessaires pour décrire le rhéogramme. On définit ainsi la **viscosité plastique** qui est la dérivée du rhéogramme : $\eta_p = d\tau / d\dot{\gamma}$, et le **seuil d'écoulement** τ_y qui est la contrainte nécessaire à initier un cisaillement dans le matériau.

L'allure du rhéogramme peut varier énormément en fonction du matériau étudié. Les grandes familles de comportements sont représentées sur l'Illustration 5 :

- newtonien (a) : le rhéogramme est une droite d'ordonnée à l'origine nulle, la viscosité est constante ;
- rhéo-fluidifiant (b) : la viscosité diminue quand la vitesse de cisaillement augmente ;
- rhéo-épaississant (c) : la viscosité augmente quand la vitesse de cisaillement augmente ;
- plastique, ou de Bingham (d) : il existe un seuil d'écoulement en-dessous duquel la contrainte est insuffisante pour cisailler le matériau ; la viscosité plastique est constante ;
- pseudo-plastique à seuil (e) : il existe un seuil d'écoulement et la viscosité plastique n'est pas constante.

Les mortiers ou bétons frais sont considérés habituellement comme des fluides de Bingham, et leur comportement peut être caractérisé par deux paramètres : le seuil d'écoulement et la viscosité plastique.

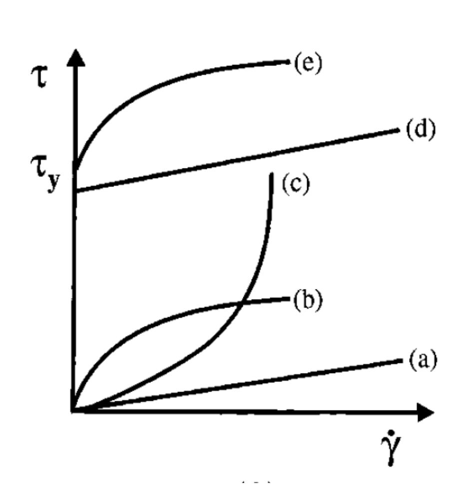


Illustration 5: Rhéogrammes théoriques. (a) Newton, (b) rhéofluidifiant, (c) rhéoépaississant, (d) Bingham plastique, (e) pseudo-plastique à seuil [Lewis2000]

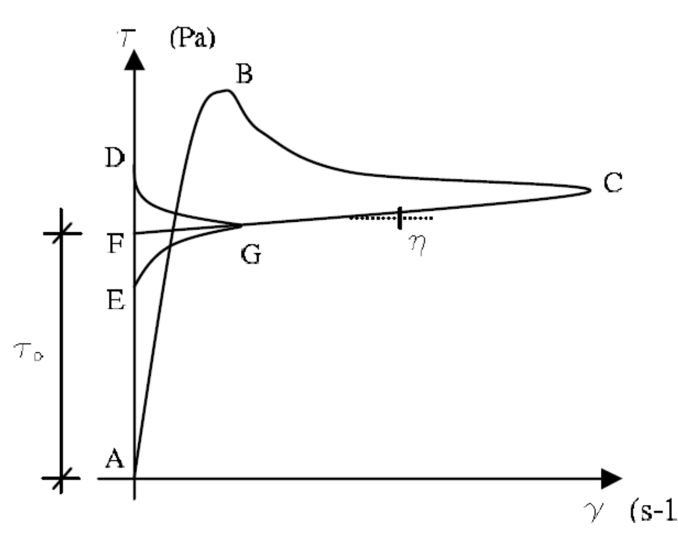


Illustration 6: Rhéogramme typique d'un mortier. Chemin ABC : courbe ascendante ; chemin CGD, CGF ou CGE : courbe descendante. [Azeredo2005]

PUBLICATION :

Dans le domaine de la construction en terre, à notre connaissance, une seule étude a été menée sur le comportement rhéologique complet des mortiers de terre :
Alves de Azeredo, G. ***Mise au point de procédures d'essais mécaniques sur mortiers de terre : application à l'étude de leur rhéologie.*** *Thèse INSA Lyon, 356p. 2005.*
C'est une étude purement expérimentale, sans modélisation. Les liens entre microstructure et propriétés macroscopiques ne sont pas approfondis.

Azeredo a caractérisé le comportement rhéologique de mortiers de terre avec un rhéomètre à pales [Azeredo2007b] [Azeredo2008]. Le comportement typique observé par l'auteur sur un mortier est représenté sur l'Illustration 6. La partie ascendante de la courbe, où $\dot{\gamma}$ augmente (chemin ABC), correspond à une phase de restructuration du matériau pendant laquelle la contrainte passe par un maximum. Le comportement rhéologique intrinsèque est réellement mesuré sur la partie descendante de la courbe (chemin observé expérimentalement : CGD), une fois que le matériau est restructuré. L'auteur a montré que cette partie de la courbe ne dépend pas du point C : l'état du mortier est le même après avoir été cisaillé à 60 et à 195 rpm, aux incertitudes de mesure près.

Le mortier de terre se comporte donc comme un fluide de Bingham (chemin CGF), sauf aux faibles vitesses de cisaillement où la contrainte s'écarte de la droite pour augmenter jusqu'au point D quand la vitesse de sollicitation tend vers zéro. **Ce comportement peut être décrit par le modèle de Herschel-Buckley à trois paramètres :** $\tau = \tau_0 + K.\dot{\gamma}^n$, avec n>1.

L'Illustration 7 montre les rhéogrammes obtenus en partie descendante pour plusieurs mortiers de terre à teneurs en eau différentes [Azeredo2005]. L'auteur montre que le seuil d'écoulement (point D) et le seuil d'écoulement de Bingham (point F) diminuent de manière exponentielle quand la teneur en eau augmente (cf. Illustration 8). La viscosité plastique diminue également avec la teneur en eau, avec une faible corrélation car ce paramètre est plus sensible à la vitesse de cisaillement maximum imposée (point C). Pour une même terre, lorsque l'on fait varier la teneur en eau, le seuil d'écoulement τ_D (au point D) et le seuil de Bingham τ_F (extrapolé au point F) sont proportionnels, ce qui peut justifier le fait de ne chercher à caractériser que 2 paramètres rhéologiques : le seuil d'écoulement et la viscosité plastique par exemple. Cependant le coefficient de proportionnalité entre τ_D et τ_F doit être déterminé pour chaque terre [Azeredo2008].

L'auteur montre que le seuil d'écoulement et la viscosité augmentent quand la teneur en argiles augmente, pour les 3 terres étudiées. Il remarque aussi que la terre contenant plus de smectite a des paramètres rhéologiques plus élevés, ce qui est attribué à la plus grande surface spécifique de cette famille d'argiles et sa plus grande capacité d'adsorption d'eau.

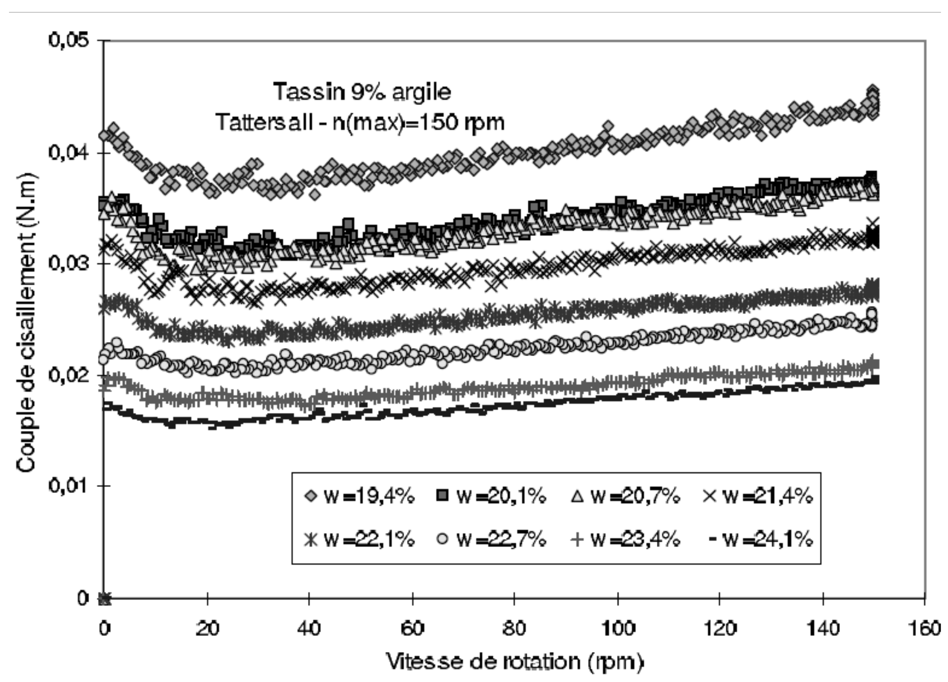


Illustration 7: Rhéogrammes obtenus pour des mortiers de terre à différentes teneurs en eau [Azeredo2005].

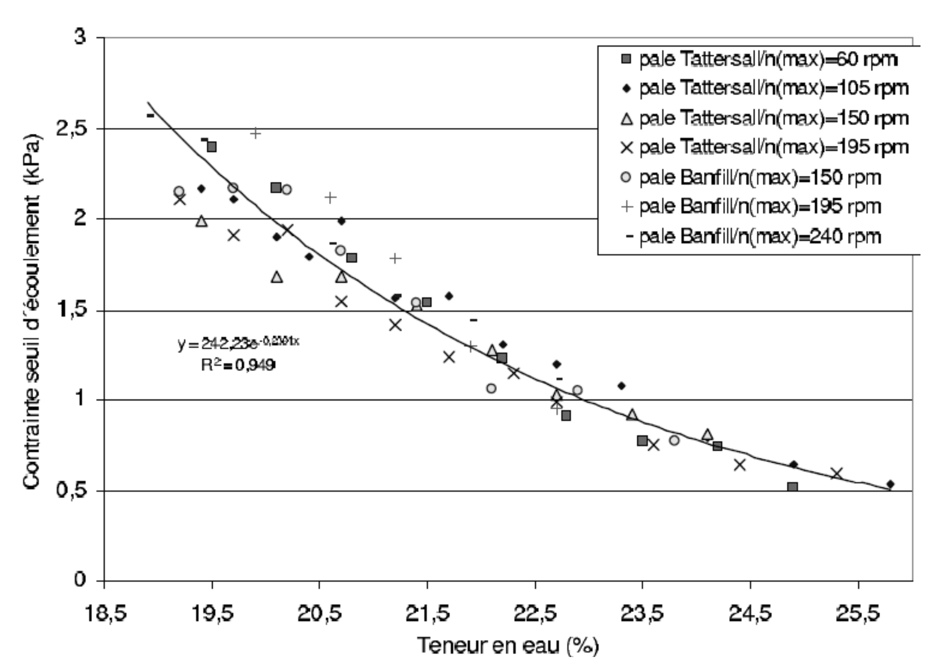


Illustration 8: Contraintes seuil d'écoulement en fonction de la teneur en eau, pour une terre contenant 9% d'argile [Azeredo2005].

Anger et al. ont par ailleurs montré que le comportement rhéologique d'une boue de terre dépend fortement de son pH et de la présence de sels [Anger2009] [Fontaine2009]. Ces deux facteurs modifient les interactions entre les particules d'argiles, en agissant sur leurs charges de surface.

2.3.2.2 Consistance et maniabilité

Nous l'avons vu, le comportement rhéologique complet n'est presque jamais caractérisé. Dans les normes concernant les mortiers, on parle plutôt de consistance et de maniabilité de la terre. La **consistance** définit la teneur en eau optimale d'un mortier pour une certaine application ; la **maniabilité** est l'aptitude d'un mortier à être manipulé, malaxé, placé. Ces propriétés sont évaluées par des essais simples qui ne donnent qu'une information rhéologique partielle :

- ***Essai au cône d'Abrams*** [NF P18-451] : on mesure l'affaissement du mortier sous son propre poids. Cet essai est relativement bien corrélé à des mesures du seuil d'écoulement pour des mortiers de ciment, mais donne des résultats très dispersés pour des mortiers de terre [Walker1997]. De Larrard a proposé une modification de l'essai, de manière à mesurer un temps d'affaissement intermédiaire en plus de la valeur de l'affaissement lui-même. Ces deux paramètres mesurés donnent une indication sur le seuil d'écoulement et sur la viscosité [DeLarrard1998].

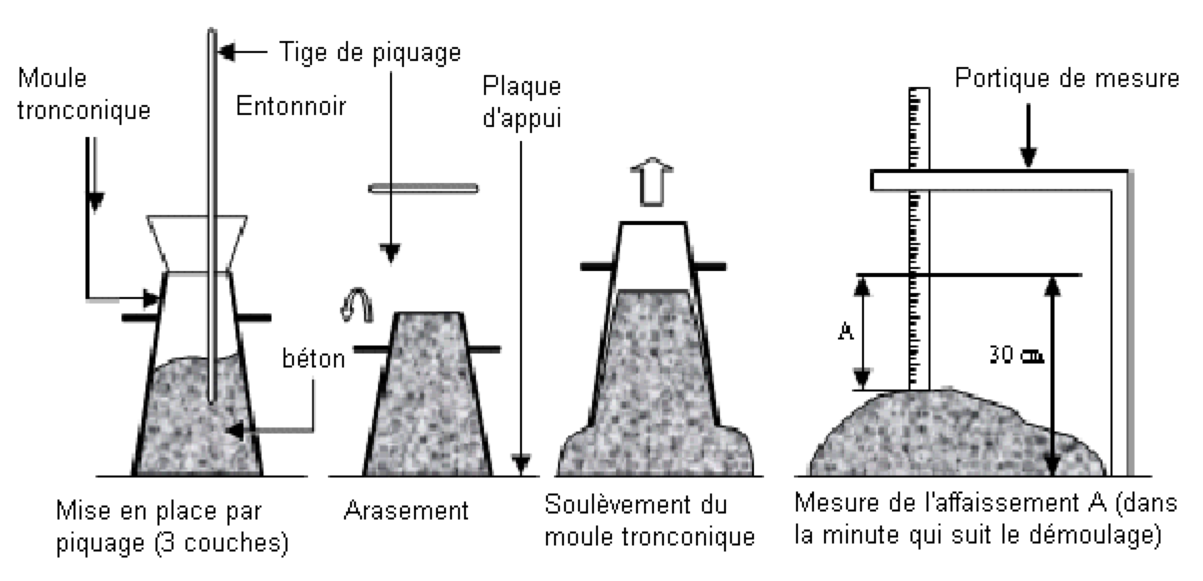


Illustration 9: Schéma de principe de la mesure d'affaissement

- ***Essai de la table d'écoulement*** [NF 413-2] : on mesure l'étalement du mortier après l'application de coups dynamiques sur une table à chocs. D'après Azeredo, cet essai mesurerait de manière indirecte la viscosité plastique.

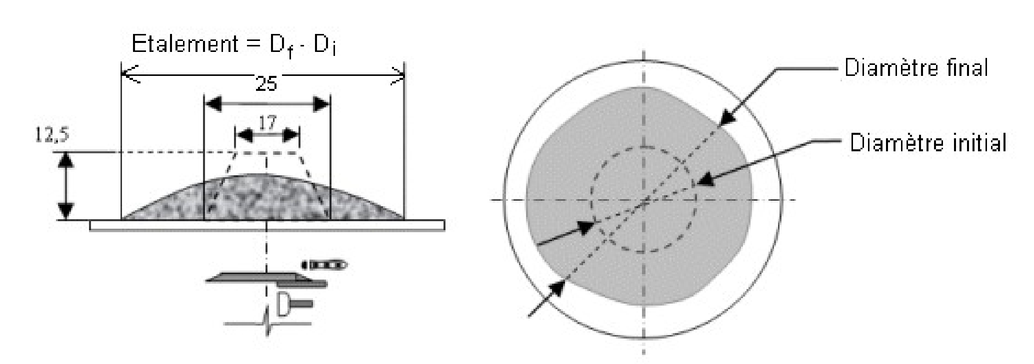


Illustration 10: Schéma de principe de la mesure d'étalement

- ***Essai du plongeur*** [EN1015-11] : on mesure la pénétration d'une tige dans le mortier. Cet essai semble être le plus reproductible. La profondeur de pénétration mesurée dépend principalement du seuil d'écoulement du mortier. Azeredo a fait des mesures de pénétration au plongeur pour des

mortiers de terre, et il en conclut qu'une pénétration entre 1,2 et 2 cm correspond à une consistance adéquate [Azeredo2005]. On peut regretter que cet auteur n'ait pas fait de corrélation entre l'essai du plongeur et les mesures faites au rhéomètres.

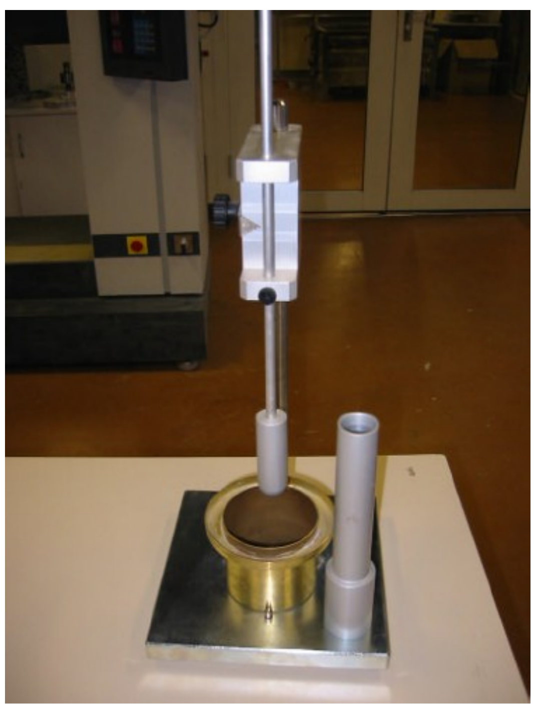


Illustration 11: Photo de l'essai au plongeur

- ***Essai au maniabilimètre*** [NF 413-2] : on mesure la durée que met le mortier pour s'étaler jusqu'au bout d'un moule en 2 parties, sous l'effet de vibrations, à partir du moment où la cloison séparant les 2 parties du moule est levée. Cette mesure est plutôt corrélée à la viscosité plastique. D'après P'kla, cet essai n'est pas adapté aux mortiers de terre, d'une part parce qu'un mortier n'est pas vibré lors de sa mise en place en maçonnerie, et d'autre part parce que l'auteur a mesuré des temps d'écoulement infinis pour des mortiers de terre ayant pourtant une maniabilité adéquate [Pkla2003].

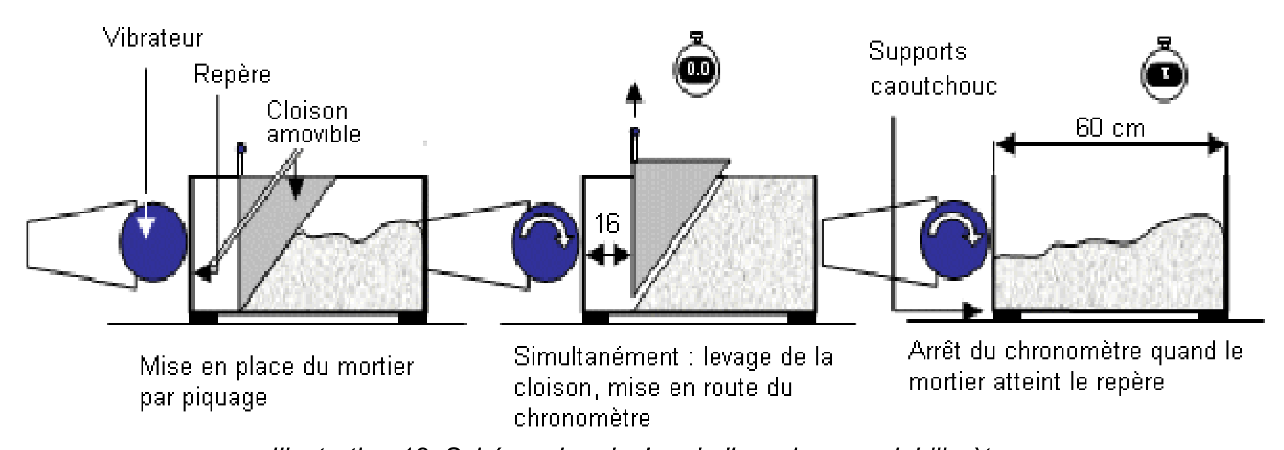


Illustration 12: Schéma de principe de l'essai au maniabilimètre

La norme française concernant les mortiers préconise de déterminer la consistance avec l'essai du plongeur, c'est-à-dire déterminer la teneur en eau adéquate pour atteindre une pénétration ciblée, puis de mesurer la maniabilité à la table d'écoulement ou au maniabilimètre. Le fait d'utiliser deux essais permet d'obtenir deux paramètres indirectement reliés aux deux paramètres de Bingham. Cela reste en théorie insuffisant pour

décrire le comportement rhéologique complet. De plus, il n'existe pas à notre connaissance d'étude permettant d'établir les relations entre consistance et maniabilité d'une part, et les paramètres de Bingham d'autre part.

EN RESUME...

Le comportement rhéologique d'un mortier de terre peut être décrit de manière complète par trois paramètres : la viscosité plastique η , le seuil d'écoulement τ_D et le seuil de Bingham τ_F , ou bien les trois paramètres τ_D , K, n du modèle de Herschel-Buckley.

Le seuil d'écoulement et la viscosité plastique augmentent quand la teneur en argile augmente, quand la teneur en argiles gonflantes augmente, et quand la teneur en eau diminue.

D'après les caractérisations faites par Azeredo, pour une consistance jugée adéquate par un maçon, la contrainte seuil d'un mortier de terre τ_D varie entre 1 et 2,2 Pa ; le seuil de Bingham τ_F entre 1 et 2 Pa ; la viscosité plastique η entre 1 et $1{,}9.10^{-5}$ Pa.s ; la pénétration au plongeur entre 1,2 et 2 cm [Azeredo2005].

2.4 Densité sèche

La densité sèche d'une terre est le rapport entre sa masse et son volume mesurés à l'état sec après passage en étuve à 105°C. Cette propriété dépend de plusieurs paramètres dont les principaux sont la distribution granulométrique, la proportion et la nature de la phase liante, la teneur en eau à la mise en œuvre, et l'énergie de compaction dans le cas d'une mise en œuvre par compaction.

Sur l'Illustration 13 sont représentées les différentes valeurs relevées dans la littérature de masses volumiques sèches en fonction de la teneur en eau utilisée à la mise en œuvre. La courbe continue est la courbe de saturation, qui est calculée en considérant que le matériau a été mis en œuvre à saturation ($V_{air} = 0$), et qu'en séchant le volume initialement occupé par l'eau s'est rempli d'air ($V_{air} = V_{eau}$ et $m_{eau} = 0$). On a alors :

$$\rho_{sèche,\,sat} = \frac{\rho_{solide}}{\rho_{eau} + w.\,\rho_{solide}}$$

avec la teneur en eau initiale $w = m_{eau} / m_{solide}$, la masse volumique de la phase solide ρ_{solide} = 2650 kg/m3 (valeur courante pour la plupart des terres), la masse volumique de l'eau ρ_{eau} = 998,2 kg/m3 à 20°C.

La courbe en tirets correspond à la masse volumique mouillée pendant la mise en œuvre : elle marque une limite haute de densité, et se calcule de la manière suivante :

$$\rho_{mouillée,\,sat} = \frac{\rho_{solide}.(1+w)}{\rho_{eau} + w.\,\rho_{solide}}$$

Sur ce graphe, on distingue deux zones correspondant aux deux familles de mise en œuvre : la zone de la terre humide compactée se trouve en-dessous de la courbe de saturation avec des densités, alors que la zone de la terre mise en forme à l'état plastique se trouve entre les deux courbes. Le calcul de la courbe de saturation ne tient pas compte de la diminution du volume des pores au séchage (phénomène de retrait). Cela explique le fait que cette courbe se trouve en dessous des points expérimentaux correspondant aux terres mises en œuvre à l'état plastique, et également de quelques points obtenus par compaction pour lesquels le retrait n'est pas nul. Rappelons également que la courbe a été calculée pour une densité de la phase solide de 2650 kg/m3, et que cette densité dépend en fait de la nature minéralogique de la terre considérée.

Les valeurs de densités réellement mesurées dans la littérature scientifique sont recensées dans le Tableau 2 pour la terre mise en œuvre à l'état plastique, et le Tableau 3 pour la terre compactée.

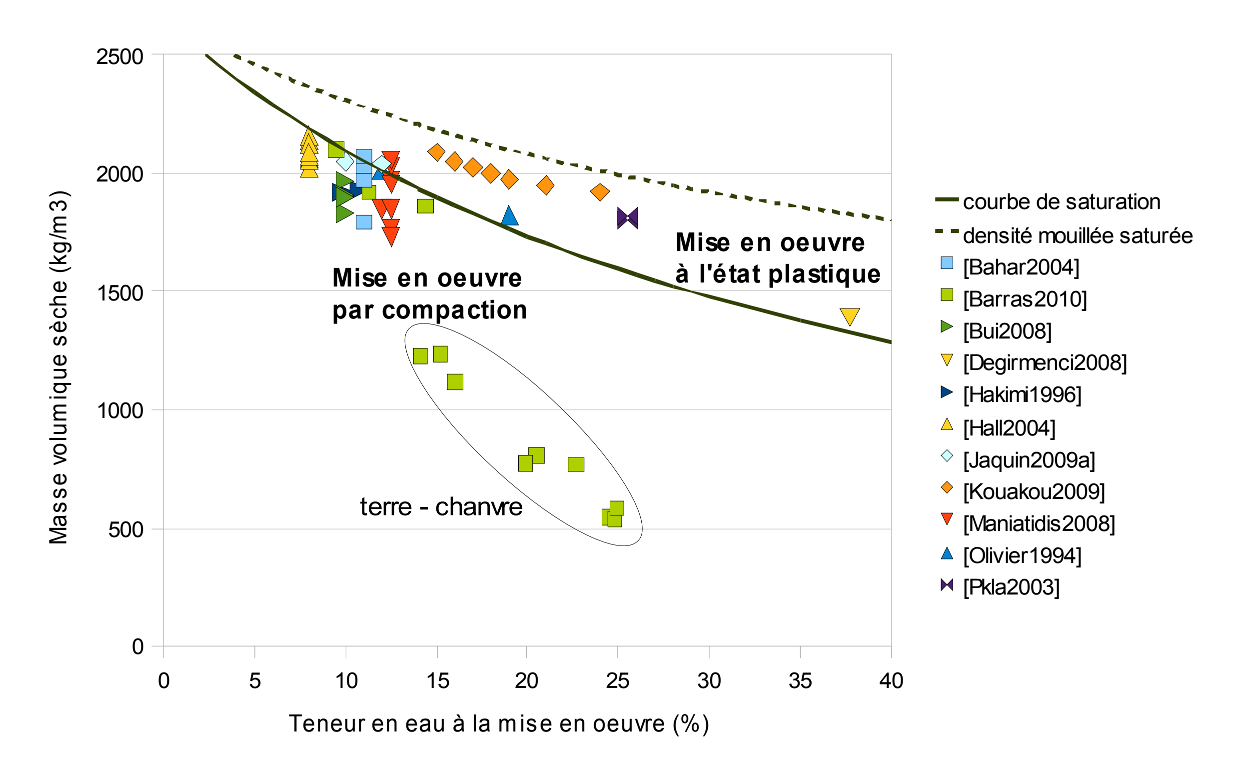


Illustration 13: Masse volumique sèche et teneur en eau initiale

Référence	Technique	w initiale (%)	ρ sèche (kg/m3)
[Azeredo2005]	mortier	?	1750
[CSTB2007]	enduit	?	1230-1835
[CSTB2007]	torchis	?	1146-1724
[Degirmenci2008]	adobe	37,7	1390
[Goodhew2000]	bauge	?	1230-1800
[Goodhew2005]	adobe	?	800
[Heath2009]	brique crue	?	1597-2060
[Kleespies1994a]	torchis	?	660
[Kleespies1994a]	adobe	?	1930
[Kouakou2009]	adobe	15-24	1920-2090
[Laurent1984]	bauge	?	1660
[Laurent1987]	torchis	?	600-1400
[Mueller2002]	adobe	?	1648-2034
[Pkla2003]	mortier	25,5	1800-1820
[Vega2011]	adobe	?	1650-1820

Tableau 2: Teneur en eau initiale et densité sèche pour une mise en œuvre à l'état plastique.

Référence	Technique	w initiale (%)	ρ sèche (kg/m3)
[Bahar2004]	compaction dynamique	11	1794-2070
[Barras2010]	compaction dynamique	9-14,4	1862-2100
[Barras2010]	terre-chanvre compactée	14-25	537-1236,5
[Bui2008]	pisé	10	1830-1970
[CSTB2007]	pisé	?	1850
[Hakimi1996]	BTC	9,8-10,8	1920-1930
[Hall2004]	compaction dynamique	8	2020-2168
[Jaquin2009a]	compaction dynamique	'10-12	2039-2050
[Kleespies1994a]	pisé	?	2174
[Laurent1984]	BTC	?	1960
[Laurent1987]	pisé	?	1600-2200
[Maniatidis2008]	compaction dynamique	12,5	1731-2055
[Morel2003]	BTC	?	1860-1870
[Ola1987]	BTC	?	1600-1900
[Olivier1994]	BTC	'12-19	1825-2013

Tableau 3: Teneur en eau initiale et densité sèche pour de la terre compactée.

EN RESUME...

Au vu de tout ce qui a été dit, et en tenant compte des différentes valeurs relevées dans la littérature, le tableau ci-dessous donne des plages de variation pour la teneur en argile, la teneur en eau, la masse volumique et l'indice de plasticité correspondant aux grandes familles de mise en œuvre. La terre allégée correspond à des mélanges contenant une proportion importante de fibres végétales, ce qui se traduit par des densités plus faibles.

D'après [Mueller2002], les adobes historiques ont des densités généralement comprises entre 1500 et 1800 kg/m3, mais il est possible de monter à 2100 kg/m3 en utilisant une presse [Kouakou2009] [Morel2011], ou de descendre à 300 kg/m3 en ajoutant de la paille ou de la chènevotte par exemple. En ce qui concerne la terre compactée, il est plus facile d'obtenir une densité élevée sur des échantillons de petite taille et des BTC que sur des murs en pisé.

Technique	% argiles	Indice de Plasticité (%)	Teneur en eau initiale (%)	Masse volumique sèche (kg/m3)
pisé, BTC	5 à 30	5 à 30	5 à 15	1600 à 2200
adobe, mortier, bauge	(5) 20 à 40	15 à 35	15 à 35	1200 à 2100
terre allégée				300 à 1200

3 Propriétés hygrométriques

Un mur en terre est exposé au cours de sa durée de vie à des variations de pression, de température, et d'hygrométrie. Étant constitué de phases solide, liquide et gazeuse, le matériau s'adapte pour être en équilibre avec les conditions extérieures : si l'air ambiant est très humide la terre va se charger en humidité, et si au contraire l'air ambiant est très sec la terre va s'assécher. La terre est donc un matériau qui permet, dans une certaine mesure, de réguler l'hygrométrie d'une pièce, ce qui participe au confort intérieur [Allinson2010] [Jaquin2009b] [Martin2010] [Eckermann2007].

Le comportement hygrométrique de la terre dépend de plusieurs propriétés intrinsèques. La première propriété qui nous intéresse est la capacité d'absorption de vapeur d'eau par la terre : quelle est la quantité de vapeur que peut stocker un mur en terre dans des conditions de température et d'humidité données? Cette capacité est décrite par les **isothermes de sorption** ou les courbes de rétention d'eau. La deuxième propriété importante est la **perméabilité à la vapeur d'eau** : avec quelle facilité la terre se laisse-t-elle traverser par un flux de vapeur ?

D'autres propriétés concernent le comportement de la terre en présence d'eau liquide. Cette eau peut provenir des précipitations extérieures, ou bien découler d'un phénomène de condensation au sein d'un bâtiment. Le principal phénomène qui nous intéresse est la **capillarité**, quand la terre n'est pas saturée d'eau. Une autre propriété est souvent caractérisée pour les matériaux de construction : la perméabilité à l'eau liquide, qui se mesure sur un matériau saturé d'eau soumis à un gradient de pression hydraulique. Dans le cas de la terre crue non stabilisée, elle perd sa tenue mécanique avant d'être saturée ; cette propriété est donc difficilement mesurable, et peu appropriée puisque la conception des ouvrages en terre crue doit absolument éviter que ces cas se produisent.

Enfin, la terre est sujette à un phénomène de **retrait** : pendant une phase de séchage, le réseau poreux se contracte sous l'action des forces capillaires qui deviennent de plus en plus fortes. Cela se traduit par une diminution de volume de la terre au cours du séchage. Plus le retrait est important, plus le risque de voir apparaître des fissures est important.

3.1 Isothermes de sorption

3.1.1 Description

UNE PUBLICATION DE REFERENCE :
Hall, Matthew, Allinson, David. **Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials.** Building and Environment, Vol.44, N°9, pp. 1935-1942, 2009.

La capacité d'une terre à absorber ou désorber de l'eau est décrite par son **isotherme de sorption de vapeur d'eau** (Illustration 14 d'après [Hall2009c]) : il s'agit d'une courbe donnant la teneur en eau au sein du matériau en fonction de l'humidité relative pour une température donnée. Pour l'obtenir, on commence par sécher des échantillons à 105°C, et on relève leur masse sèche. On les place ensuite dans des dessiccateurs dont l'humidité relative est fixée par des solutions salines. Les échantillons sont maintenus dans chaque dessiccateur jusqu'à être à l'équilibre et atteindre une masse constante. Pour chaque valeur d'humidité relative, on déduit la teneur en eau massique de l'échantillon à partir de sa masse humide à l'équilibre et de sa masse sèche mesurée préalablement. On trace la courbe d'adsorption en exposant l'échantillon à des humidités relatives croissantes. La teneur en eau à saturation est obtenue en immergeant l'échantillon dans de l'eau. Puis la courbe de désorption est obtenue de la même manière, par étapes successives dans des humidités relatives décroissantes.

L'isotherme peut être découpé en trois domaines distincts :

- Domaine hygroscopique : Lorsque la teneur en eau d'une terre sèche augmente peu à peu, les molécules d'eau de l'air ambiant commencent par se fixer (s'adsorber) sur les parois des pores au sein du matériau, grâce à des forces de Van der Waals. Si l'humidité augmente, on passe d'une adsorption monomoléculaire (une seule couche de molécules d'eau sur les parois) à multimoléculaire (plusieurs couches de molécules adsorbées), comme schématisé sur l'Illustration 16 puis à une condensation capillaire dans les pores de taille < 0,1µm (dits condensables) à partir de HR=50%. Dans le domaine hygroscopique, on considère qu'il ne peut pas y avoir de transport d'eau par capillarité.

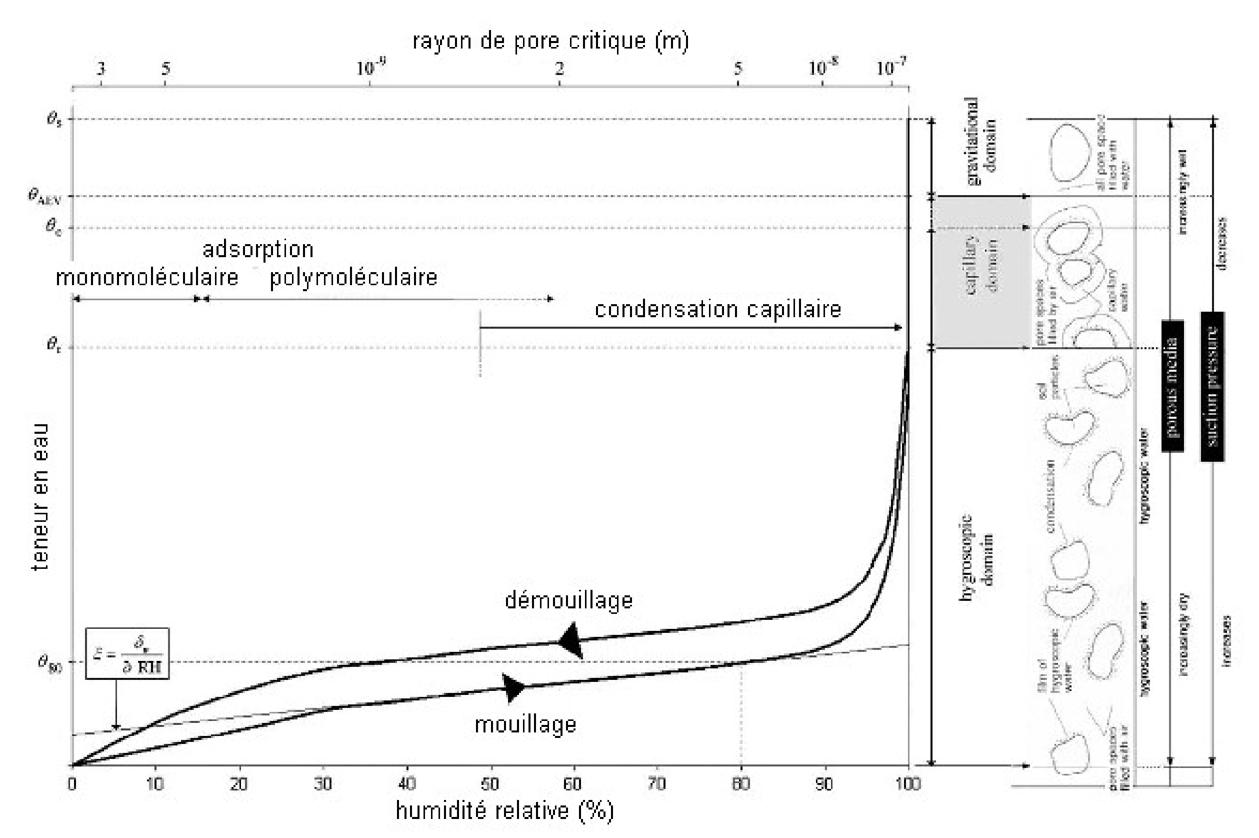


Illustration 14: Représentation schématique d'un isotherme de sorption de vapeur d'eau [Hall2009c]

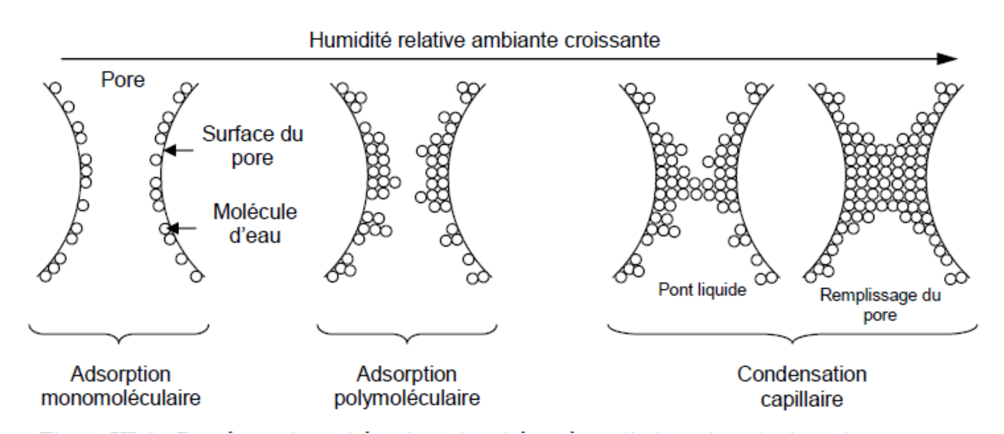


Illustration 15: Représentation schématique des phénomènes d'adsorption physique dans un pore [Collet2004]

- Domaine capillaire : Au-delà de la teneur en eau critique pour laquelle tous les pores condensables sont remplis d'eau, les pores de taille > 0,1µm ne peuvent se remplir que par capillarité, si le matériau est placé au contact de l'eau. La quantité des ménisques, leur taille et leur rayon de courbure dépendent de la pression de vapeur saturante de la phase gazeuse (donc de l'humidité relative et de la température), de la tension de surface du liquide, et de la géométrie des pores. Dans ce domaine, le transport de l'eau est gouverné par les forces capillaires et se limite aux pores dits capillaires de taille inférieure à 5µm.

- Domaine gravitationnel : Une fois que les pores capillaires sont remplis, le transport de l'eau dans les pores > 5µm ne peut se faire que sous l'effet d'un gradient de pression (action du vent sur un mur en terre par exemple), ou par gravité.

Le domaine qui nous intéresse dans cette partie est le domaine hygroscopique. Les propriétés relevant des domaines capillaires et gravitationnels seront abordées dans la partie 6 .

Il y a une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et de désorption. Cela est lié aux forces capillaires : l'angle de mouillage d'un liquide sur une surface solide est légèrement différent de l'angle de démouillage. La courbe de désorption se trouve donc toujours légèrement au-dessus de la courbe d'absorption. Il ressort de cette observation que, connaissant l'isotherme de sorption d'une terre, **on ne peut pas déduire sa teneur en eau précise à partir de l'humidité relative, et inversement.** Cette teneur en eau dépend du chemin hydrique parcouru : séchage ou mouillage.

La topographie du réseau poreux influence directement l'isotherme de sorption : pour une humidité relative donnée, la teneur en eau d'un matériau sera plus grande si la surface spécifique des pores accessibles est grande. La capacité de stockage d'eau par condensation capillaire dépend du nombre de pores de taille inférieure à 0,1µm. Dans le cas de matériaux non hygroscopiques, il est possible de déduire la distribution porale d'un échantillon à partir de son isotherme de sorption [Kate2006].

Le réseau poreux dépend de l'arrangement des particules au sein de l'empilement granulaire. Il est donc possible de modifier les propriétés hygroscopiques de la terre en ajustant sa courbe granulométrique (stabilisation granulaire) [Hall2009c], en modifiant l'énergie de compaction utilisée s'il s'agit de terre compactée, ou en modifiant la quantité d'eau à la mise en œuvre pour la terre moulée, puisque ces 3 facteurs influencent directement l'arrangement du réseau poreux.

3.1.2 Valeurs recensées

La teneur en eau d'une terre est un paramètre de première importance quand on s'intéresse à ses propriétés mécaniques ou thermiques ; il est donc important de connaître la plage de teneurs en eau usuelles du matériau en hygrométrie ambiante. Le point d'inflexion à partir duquel la teneur en eau augmente rapidement est généralement situé entre 70% et 95% d'humidité relative, sa position dépend de la terre considérée.

Les données les plus fiables de teneurs en eau trouvées dans la littérature sont les suivantes :

- Jean-Paul Laurent a mesuré pendant sa thèse les isothermes d'adsorption-désorption de 10 terres, dont 7 terres à pisé du Dauphiné et 3 terres latéritiques africaines. **A 70% d'humidité relative, la teneur en eau n'excède jamais 3%,** et elle est même pour la plupart d'entre elles inférieure à 1,5% [Laurent1986].
- Les éprouvettes de pisé réalisées au CSTB dans le cadre du projet ACSCNI ont **une teneur en eau autour de 1,5% après stabilisation à 23°C, 50% HR** [CSTB2007]**.**
- D'après Hansen & Hansen (2002), **il faut une humidité relative supérieure à 95% pour que le matériau atteigne une teneur en eau de 5%** [Heath2009]. Heath et al. ajoutent que dans des conditions habituelles pour un bâtiment, des montées à des teneurs en eau de 5 ou 6% ne peuvent être que "forcées". Par exemple, à l'application d'un enduit frais (on entre alors dans le domaine capillaire), on peut avoir 3% de teneur en eau supplémentaire si on néglige l'évaporation de la face à l'air libre de l'enduit.
- Nous avons relevé des teneurs en eau entre **5 et 7,5% pour des échantillons séchés pendant 4 semaines à 20°C, 60% HR** par Maniatidis et al [Maniatidis2008]. La terre concernée contenait 12% d'argile, principalement de l'illite qui est une argile gonflante, et des granulats de calcaire concassés dont la rugosité de surface pourrait aussi avoir un rôle non négligeable dans l'absorption d'eau.
- Dans le projet Terra, il a été montré qu'en présence de montmorillonite, les isothermes d'adsorption se situent au-dessus de ceux mesurés en présence majoritaire de kaolinite, une argile non gonflante [Bourgès2003]. **A 80% HR, la teneur en eau varie entre 0,2 et 3,5% selon les échantillons**.
- Holl et Ziegert ont mesuré les isothermes de plusieurs enduits terre entre 0 et 95% d'humidité relative. **La teneur en eau reste inférieure à 2% même à 95% HR** [Holl2002].

Ziegert et al. ont comparé des mesures d'absorption de vapeur faites sur des enduits de différentes nature [Eckermann2007] : les échantillons sont conditionnés à 50%HR, puis placés à 80%HR pendant 12h, puis à 50% HR pendant 12h ; l'évolution de la masse est mesurée pendant le cycle de 24h. Les résultats obtenus ne permettent pas de connaître les valeurs intrinsèques de capacité d'absorption de vapeur d'eau, puisque l'équilibre hygrométrique n'est pas atteint pour tous les échantillons après 12h d'exposition à 50% ou 80%

HR, et que la teneur en eau initiale à 50% HR n'est pas donnée. Néanmoins cette étude permet de comparer les différents échantillons testés entre eux. Les résultats présentés sur l'Illustration 16 montrent qu'un "bon" enduit terre, en terme de confort intérieur, a une capacité d'absorption de vapeur au moins 2 fois supérieure à celle d'un béton de ciment ou d'un enduit chaux-plâtre. La bauge et la brique de terre crue peuvent avoir une capacité d'absorption d'eau plus de 5 fois supérieure à celle d'un béton de ciment. **Par rapport à des matériaux comme le béton ou le plâtre, la terre a donc généralement une plus grande capacité à fixer la vapeur d'eau**.

Cette capacité de rétention d'eau est liée d'une part à la structure poreuse et microporeuse de la terre, mais également à l'**affinité physico-chimique des argiles avec l'eau**, qui est d'autant plus grande pour des argiles gonflantes, ayant une surface spécifique et une capacité d'échange cationique élevées.

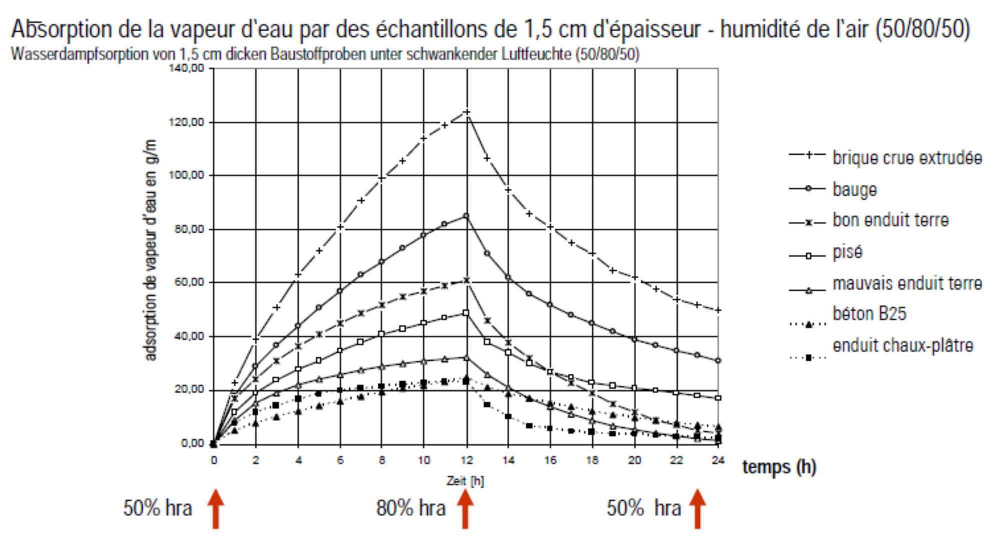


Illustration 16: Absorption de vapeur d'eau d'après [Eckermann2007]

EN RESUME...

La teneur en eau d'une terre à l'équilibre dépend :

- de l'humidité relative et de la température,
- de la taille, de la forme et du nombre de pores,
- de l'affinité des argiles avec l'eau (donc de leur activité),
- du chemin hydrique parcouru (mouillage / démouillage).

Dans des conditions courantes de température et de pression, avec une humidité relative inférieure à 70%, **la teneur en eau de murs en terre est généralement comprise entre 0,5 et 5%**. Elle peut être supérieure notamment en présence d'argiles gonflantes et de granulats contenant des micropores et microrugosités.

3.2 Isotherme de succion, ou courbe de rétention d'eau

UNE PUBLICATION INTERESSANTE :
Pierre Delage, Yu-Jun Cui, **L'eau dans les sols,** Techniques de l'Ingénieur, C301, 1-20.

Les géotechniciens utilisent la notion de **succion *s*,** qui est égale à la différence de pression entre l'air et l'eau à l'interface air-eau : $s = p_{air} - p_{eau}$. Elle est parfois exprimée sous forme de potentiel de succion pF, qui

est le logarithme décimal de la valeur absolue de la succion exprimée en cm de H_2O. On convertit la succion exprimée en MPa en potentiel exprimé en pF de la manière suivante :

$$pF = \log_{10}(-10200 * MPa)$$

En condition d'équilibre, l'humidité relative *h* impose à la terre une succion donnée *s*. La relation entre *h* et *s* est définie par la loi de Kelvin en thermodynamique :

$$s = \frac{RT}{gM} \ln(h)$$

où *R* est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K), *T* la température en K, *g* l'accélération due à la pesanteur (9,81 m/s²), *M* la masse molaire de l'eau (18,016 g/mol). Cette relation ne dépend pas du matériau. En revanche, la teneur en eau dans la terre pour une succion donnée est bien dépendante de la terre considérée, de la même manière qu'avec l'humidité relative.

La relation entre teneur en eau et succion pour une température (**isotherme de succion**, ou **courbe de rétention d'eau**) est donc intrinsèque à une terre donnée. Un article de P. Delage dans les Techniques de l'Ingénieur passe en revue les différentes techniques de mesure de la succion [DelageTI] : technique des papiers filtre, tensiomètres [Lourenço2008], etc. Un article de Chertkov propose une modélisation physique de la courbe de rétention d'eau d'un sol argileux [Chertkov2004]. Ce phénomène de succion et ses conséquences sur les propriétés mécaniques et de retrait est surtout étudié dans le cadre de la mécanique des sols non saturés [Jaquin2012].

Un exemple de courbes de rétention d'eau obtenues par la méthode des papiers filtres est donné sur l'Illustration 17, pour deux mélanges de terres à pisé [Jaquin2008].

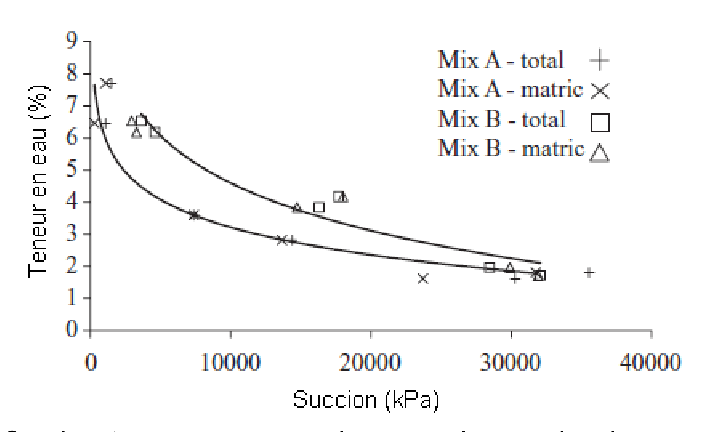


Illustration 17: Courbes teneur en eau-succion mesurées par Jaquin pour deux mélanges de pisé : le mix A est plus riche en sable, le mix B plus riche en argile [Jaquin2008].

L'intérêt d'une mesure de succion est qu'elle permet de caractériser l'état d'une terre qui n'est pas à l'équilibre hygrométrique, à un instant donné. Par exemple, pendant le séchage qui suit la mise en œuvre, l'eau s'évapore pour que le matériau atteigne un état d'équilibre thermodynamique. Pendant cette phase, la succion, ou différence de pression locale entre l'air et l'eau liquide, augmente. Il en découle des forces capillaires plus importantes et le phénomène de contraction responsable du retrait au séchage. A chaque instant, la courbe de rétention permet de connaître la succion au sein du matériau en fonction de sa teneur en eau, avec toutefois la même observation que pour l'isotherme de sorption : il existe une hystérésis entre le mouillage et le séchage, il faut donc connaître le chemin hydrique parcouru pour déterminer la teneur en eau précise.

3.3 Perméabilité à la vapeur d'eau

3.3.1 Description

L'isotherme d'adsorption donne une indication sur la capacité de stockage d'humidité par un mur en terre, mais il ne dit rien sur sa capacité d'échange hygrométrique entre l'intérieur et l'extérieur d'une construction, qui est une donnée importante quand on s'intéresse au confort intérieur de la maison. Cette aptitude est liée à la perméabilité à la vapeur d'eau : plus la perméabilité est élevée, plus les échanges entre l'air extérieur et l'air intérieur se font facilement, et plus l'équilibre hyrgométrique est atteint rapidement.

Le terme de "perméabilité" est souvent utilisé pour désigner des grandeurs différentes selon les auteurs, qui sont parfois appelées "conductivité hydraulique", "coefficient de perméabilité", "facteur de résistance à la vapeur d'eau"... Nous proposons d'utiliser ici les définitions suivantes.

La **perméabilité** est une caractéristique intrinsèque d'un milieu poreux, qui décrit son aptitude à se laisser traverser par un fluide (ici, la vapeur d'eau) sous l'effet d'un gradient de pression. La loi de Darcy permet de relier un débit à un gradient de pression appliqué au fluide grâce à cette **perméabilité k** exprimée en m² :

$$\frac{Q}{S} = \frac{k}{\eta} * \frac{\Delta P}{\Delta x}$$

Q est le débit volumique (m^3/s), *S* la section traversée (m²), *η* la viscosité dynamique de la vapeur d'eau (Pa.s), *k* la perméabilité (m²) et $\Delta P / \Delta x$ le gradient de pression (Pa/m).

La **conductivité hydraulique *K*** est le rapport entre la perméabilité et la viscosité de la vapeur d'eau : $K = k / \eta$. Elle s'exprime en m²/(Pa.s). Si l'on considère le débit massique de fluide *G*, en kg/s, plutôt que le débit volumique *Q* en m^3/s, on utilise la **conductivité hydraulique massique** en kg/(m.s.Pa) : $\pi = \rho . k / \eta$ avec *ρ* la masse volumique du fluide.

La **perméance** est égale à π / e . L'inverse de la perméance est la **résistance à la diffusion** $R_D = e / \pi$.

Le **facteur de résistance à la vapeur d'eau *μ*** est le rapport entre la diffusion de la vapeur d'eau à travers un matériau et celle d'un mètre d'air immobile à 760 mmHg, 20°C. Il est égal au rapport entre la conductivité hydraulique de l'air (π_a = 2.10^{-10} kg/(m.s.Pa)) et la conductivité hydraulique de l'échantillon : $\mu = \pi_a / \pi$. Il est également le rapport entre les perméabilités de l'air et de l'échantillon à la vapeur d'eau : $\mu = k_a / k$.

Dans le domaine des matériaux de construction, c'est ce dernier facteur *μ* qui est le plus utilisé pour caractériser l'étanchéité d'un matériau à la vapeur d'eau. Plus il est élevé, plus les échanges hygrométriques entre l'air extérieur et l'air intérieur se font difficilement.

Pour mesurer la conductivité hydraulique, on peut réaliser les **essais à la coupelle sèche ou à la coupelle humide** [NF EN ISO 12572](Illustration 18 et Illustration 19): on place un échantillon d'épaisseur souhaitée au-dessus d'une coupelle contenant soit des sels anhydres, soit de l'eau. L'échantillon doit être fixé de manière parfaitement étanche sur la coupelle. Le tout est placé dans une atmosphère à température et hygrométrie contrôlées. Il se crée alors un flux de vapeur d'eau à travers l'échantillon, entre la face exposée à l'humidité la plus élevée et l'autre face. La masse de la coupelle est suivie au cours du temps : dans le cas de la coupelle sèche, les sels anhydres se chargent en eau ; dans le cas de la coupelle humide, l'eau de la coupelle s'évapore et diffuse à travers l'échantillon. Quand le flux est stable (constant au cours du temps), on calcule alors $\pi = G.e / (S. \Delta P)$ où *G* est le débit de vapeur d'eau (kg/s), *e* l'épaisseur de l'échantillon, *S* la section traversée, et *ΔP* le gradient de pression de vapeur d'eau calculé à partir des mesures de température et d'humidité relative.

Pour les **matériaux hygroscopiques** comme la terre, qui peuvent fixer une certaine quantité de l'humidité contenue dans l'air, la perméabilité augmente avec l'humidité relative ambiante. Donc le facteur de résistance à la vapeur d'eau *μ* diminue lorsque l'humidité relative augmente. En théorie, une seule mesure de perméabilité ne suffit donc pas à caractériser complètement le comportement hygrométrique de la terre.

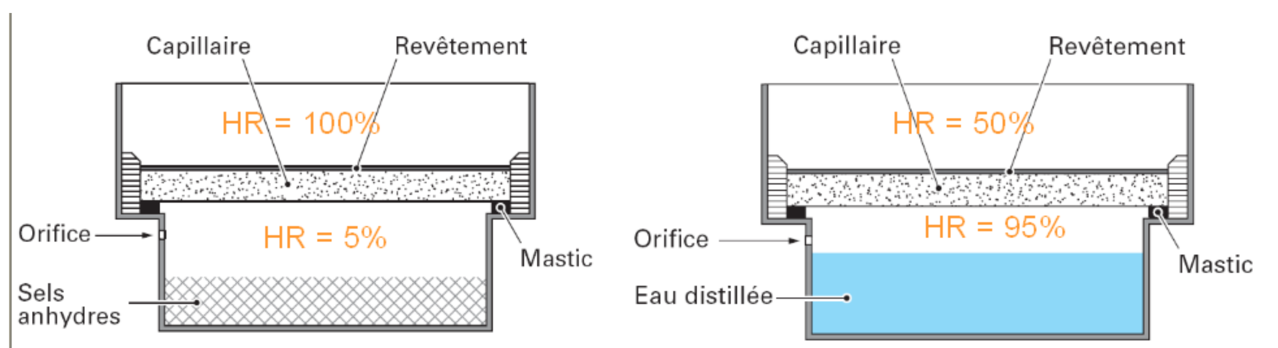


Illustration 18: Essai de la coupelle sèche

Illustration 19: Essai de la coupelle humide

3.3.2 Valeurs recensées

Nous n'avons trouvé dans la littérature que très peu de données concernant la terre crue non stabilisée :

- Kleespies mesure un facteur de résistance à la vapeur d'eau ***μ* = 8,9** pour des échantillons de pisé soumis à un gradient d'humidité entre 95% et l'hygrométrie ambiante, et de ***μ* = 5** pour un mélange terre-paille de 660 kg/m3 [Kleespies1994].

- Dans le cadre du projet ACSCNI, le CSTB a caractérisé deux enduits et deux torchis terre-paille. Les résultats sont présentés dans le Tableau 4. Les valeurs de conductivité hydraulique sont comprises entre 2,1 et $3{,}3.10^{-11}$ kg/(m.s.Pa), et le facteur ***μ* entre 6 et 9,5**. La masse volumique ne semble pas gouverner la perméabilité de la terre [CSTB2007].

	ρ **(kg/m³)**	***π*** **kg/(m.s.Pa)**	***μ***
Enduit terre Royans	1590	2,10E-011	9,5
Enduit terre Dauphiné	1220	2,60E-011	7,7
Torchis St André	1220	3,00E-011	6,7
Torchis Albonne	1500	3,30E-011	6,1

Tableau 4: Résistance à la diffusion de vapeur d'eau [CSTB2007]

- Rupert Utz a fait des mesures sur la terre de type lœss de Lintong (Chine) : ***μ* = 5 à 8**. Après traitement de la terre pour la rendre moins perméable, il obtient des valeurs de ***μ* entre 9 et 18** [Utz2004].

- D'après les mesures faites par Ann Bourgès dans le projet Terra, le facteur de résistance à la vapeur d'eau ***μ* varie entre 8 et 13** pour des terres reconstituées avec de la kaolinite, de la montmorillonite, des silts et du sable normalisés. La teneur en argile est un facteur important : plus elle est élevée, plus le facteur μ est faible (et donc plus la terre est perméable à la vapeur d'eau). La perméabilité est également accrue en présence d'argiles ayant une forte capacité d'adsorption de vapeur (argiles gonflantes comme la montmorillonite) [Bourgès2003].

- En ce qui concerne la bauge stabilisée à la chaux, Florence Collet mesure une valeur de ***μ* égale à 13,3** entre 0 et 50% HR, **et à 11,8** entre 0 et 85% HR [Collet2004].

- Hall et Allinson mesurent des perméances π/e comprises entre 1,56 et $4{,}79.10^{-10}$ kg/(m².s.Pa) pour des échantillons de pisé stabilisés au ciment, mais ils ne précisent pas l'épaisseur de l'échantillon [Hall2009c].

- Dans la norme NF EN 1745, les valeurs tabulées pour des matériaux silico-calcaires utilisés dans les éléments de maçonnerie et les mortiers sont ***μ* = 5 à 10** pour des masses volumiques entre 900 et 1400kg/m³, et de **5 à 25** pour des masses volumiques de 1500 à 2200kg/m³.

- Dans les Lehmbau Regeln, une valeur indicative de μ est donnée pour des masses volumiques comprises entre 300 et 2200 kg/m^3 : **5 à 10** [Volhard2009].

EN RESUME...

La capacité de la terre à résister à la diffusion de vapeur d'eau est représentée par **le facteur *μ***. Il est compris **entre 5 et 20** et dépend principalement de la nature des argiles et de leur teneur. Le Tableau 9 permet de situer la terre par rapport à d'autres matériaux de construction. Elle a une perméabilité à la vapeur d'eau équivalente au béton cellulaire, au béton de granulats légers, au plâtre et à la terre cuite.

Matériau	*μ*	Référence
Crépi synthétique	200	
Béton plein	20 à 100	
Mortier de 1600 à 2000 kg/m^3	15 à 35	NF EN 1745
Mortier de 250 à 1500 kg/m^3	5 à 20	NF EN 1745
Béton de granulats légers, béton cellulaire	5 à 15	NF EN 1745
Terre cuite	5 à 10	NF EN 1745
Plâtre	7 à 9	
Terre crue	***5 à 20***	

Tableau 5: Résistance à la diffusion de vapeur de plusieurs matériaux de construction

3.4 Absorption capillaire

Lorsque qu'un échantillon de terre est mis en contact avec de l'eau, celle-ci va pénétrer le matériau par remontée capillaire dans les pores fins, sous l'action de la succion. La propriété intrinsèque du matériau qui permet de décrire son aptitude à absorber l'eau par capillarité est la **diffusivité hydrique capillaire,** qui s'exprime en m²/s. Mais cette propriété est rarement déterminée en tant que telle pour les matériaux de construction. Les essais normalisés s'intéressent plutôt à la **vitesse initiale de succion** (kg/m².min) ou au **coefficient d'absorption capillaire** (kg/m².√min), et à la **quantité d'eau absorbée** au bout d'une durée déterminée [BS 3921], [DIN 52 617], [EN 1015-18], [NF XP P 13-901], [CDE2000].

L'essai décrit dans [CDE2000] et dans la norme [NF XP P 13-901] consiste à tremper une face lisse d'un bloc de terre dans 5mm d'eau en posant le bloc sur des cales. Le niveau d'eau est maintenu constant. L'échantillon est pesé toutes les 10 min. Le coefficient d'absorption capillaire ne doit pas excéder 40 kg/m².√min (pas d'exigence particulière pour des blocs destinés à être utilisés en environnement sec). Pour comparaison, ce coefficient est de l'ordre de 50 kg/m².√min pour la terre cuite et 10 kg/m².√min pour une pâte de ciment.

Hall et Djerbib ont proposé un test plus approprié au matériau terre qui, étant très sensible à l'eau par rapport à d'autres matériaux plus couramment utilisés, peut se désagréger légèrement s'il est trempé directement dans l'eau. Il doit de plus être essuyé avant chaque pesée. Les auteurs proposent ici de poser l'échantillon sur un matériau très capillaire lui-même partiellement immergé de sorte que l'éprouvette ne soit pas en contact direct avec l'eau (Illustration 20). La résistance capillaire de ce matériau ainsi que la résistance à l'interface sont négligeables. Les résultats obtenus avec cet essai sont comparables aux résultats obtenus selon la norme BS 3921, surtout pour de faibles porosités (c'est le cas de la terre compactée) [Hall2004b].

Les auteurs comparent l'absorption de 10 échantillons de terre compactée de granulométries différentes à celle d'échantillons de briques de terre cuite et de béton C30. **La quantité d'eau absorbée par la terre au bout de 5 minutes varie entre 0,15 et 0,74% pour l'échantillon le moins dense, contre 0,77 à 1,29% pour les briques.** Le béton absorbe 0,31% d'eau en 5 minutes.

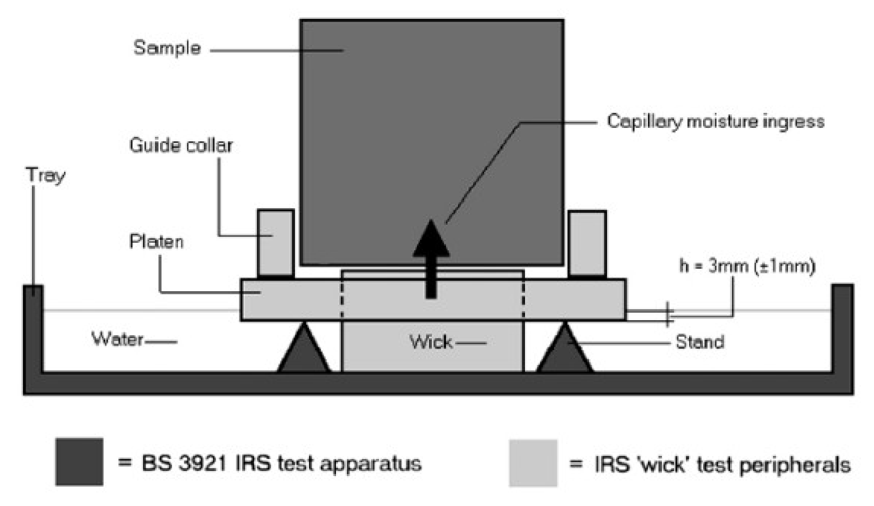


Illustration 20: Test d'absorption capillaire modifié [Hall2004b]

La vitesse initiale de succion diminue au cours des premières minutes. Elle est de l'ordre de **0,3 à 0,6 kg/m²min au bout de 1 min, et de 0,15 à 0,3 kg/m²min au bout de 5 minutes pour les échantillons de terre compactée.**

La terre compactée se positionne bien par rapport aux briques et au béton qui absorbent plus d'eau et plus rapidement (sauf pour les cas de pisé peu dense). Mais la terre se désagrège au contact de l'eau, ce qui la rend plus fragile vis à vis de l'eau.

Hall et Djerbib montrent qu'il est possible d'optimiser les propriétés hygrométriques du pisé en ajustant sa granularité. Ils proposent un critère simple pour limiter l'absorption capillaire : le ratio entre particules de taille > 3,35mm et < 3,35mm doit être inférieur à 5. Cela revient à ajuster la surface spécifique et la proportion d'argiles dans la terre. Si le ratio est supérieur à 5, la vitesse d'absorption augmente très rapidement, probablement parce qu'on change de régime : les surfaces des grains plus gros ne sont plus recouvertes d'argiles et influencent le comportement d'absorption.

3.5 Retrait et gonflement

3.5.1 Description

Une fois mise en œuvre, la terre acquiert sa résistance pendant la phase de séchage, mais subit également une contraction volumique, ou retrait, liée au départ de l'eau : les plaquettes argileuses se resserrent sous l'effet des forces capillaires de plus en plus fortes lorsque la teneur en eau diminue et que la succion augmente. Ce retrait peut dans certaines conditions provoquer de la fissuration et doit donc être maîtrisé. Inversement, lorsqu'une terre sèche se charge en humidité, elle se dilate sous l'effet du relâchement des pressions capillaires, et du gonflement des argiles ayant une forte affinité avec l'eau.

La **courbe de retrait intrinsèque** d'une terre, dans un état de compaction donné, représente la variation de volume relative en fonction de la teneur en eau, pour un séchage homogène, sans fissuration [Chertkov2003] [Chertkov2007]. Une courbe de retrait théorique complète d'une boue d'argile est représentée sur l'Illustration 21 : w_h est la teneur en eau maximale à saturation, w_n est le point d'entrée d'air et marque la limite de la zone de retrait linéaire (ou normal, ou basique), et w_z est la limite de retrait en-dessous de laquelle le volume de l'échantillon ne change plus. Dans la zone de retrait normal pour des argiles, la pente de la courbe est égale à 1 : la contraction est égale au volume d'eau perdue, l'air ne pénètre pas dans les porosités capillaires. L'amplitude totale des variations dimensionnelles est égale à V_h-V_z, entre l'état saturé et l'état "contracté" où le volume est minimal.

Dans le cas d'une terre contenant des argiles, silts, sables et graviers, l'allure de la courbe de retrait est plus complexe (Illustration 22) : une première zone entre w_h et w_s correspond à un retrait structurel, puis on retrouve une zone de retrait basique entre w_s et w_n, ainsi qu'une limite de retrait w_z. Dans la zone de retrait structurel, la perte d'eau s'accompagne de faibles variations de volume car les plus grosses porosités se vident sans induire de forces capillaires. Une fois que ces plus grosses porosités sont vides, le départ d'eau se fait dans les porosités plus fines et la succion intervient, entraînant la contraction du réseau poreux. Il est

important de noter que l'on ne parle pas du même état de saturation dans le cas d'une boue d'argile et dans le cas d'une terre : la phase argileuse de la terre est saturée avant que la terre ne le soit complètement, car ce sont les porosités les plus fines qui se remplissent en premier et se vident en dernier.

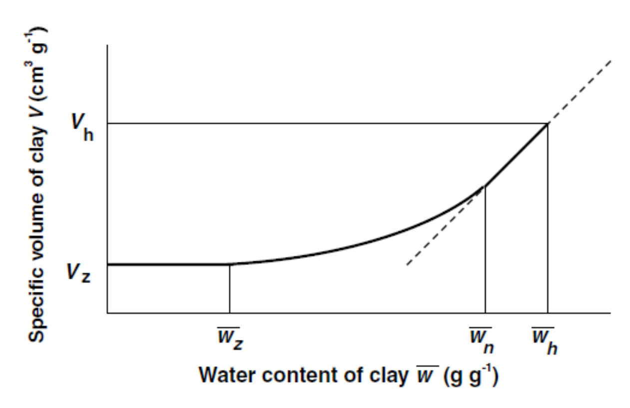


Illustration 21: Courbe de retrait d'une argile [Chertkov2007]

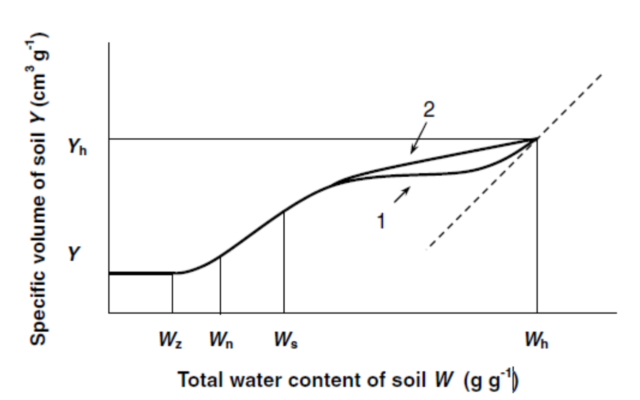


Illustration 22: Courbe de retrait d'une terre [Chertkov2007]

Dans la pratique, la valeur qui intéresse les bâtisseurs est la valeur du retrait à partir de l'état de la terre à la mise en œuvre, qui n'est pas l'état saturé. L'amplitude de ce retrait est donc inférieure à l'amplitude totale V_h-V_z, et elle est d'autant plus faible que la teneur en eau à la mise en œuvre est faible.

UNE THESE SUR LE RETRAIT DE LA TERRE COMPACTEE :

Robiquet, Pascal. ***Un nouvel essai de retrait – Facteurs influençant le phénomène de retrait.*** *Thèse ENPC, pp.107, 1983.*

L'auteur mesure le retrait longitudinal de cylindres obtenus par compaction statique sous 1,2 MPa à différentes teneurs en eau initiales. Pour chaque teneur en eau, il ne trace en fait qu'une partie de la courbe de retrait intrinsèque totale présentée sur l'Illustration 11, entre l'état sec et l'état saturé.

Il observe que la limite de retrait (w_z) varie en fonction de la teneur en eau initiale : cela vient du fait qu'il compare une même terre dans des états de compaction différents, avec des densités sèches différentes.

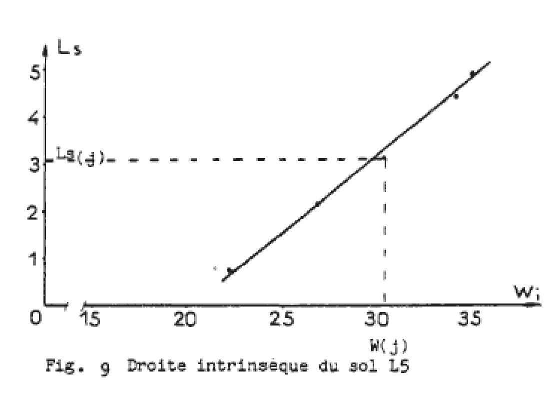


Fig. 9 Droite intrinsèque du sol L5

La "courbe intrinsèque" de Robiquet (ex. ci-contre) est différente de la définition donnée plus haut : lui traçait l'amplitude de retrait (mesuré entre l'état à la mise en œuvre et l'état sec) en fonction de la teneur en eau à la mise en œuvre, pour des éprouvettes de terre compactée. Il obtient une droite dont la pente dépend de chaque terre, qui n'est valable que pour une mise en œuvre par compaction statique sous 1,2 MPa.

Les principaux paramètres qui influencent le retrait sont :

- la teneur en eau à la mise en œuvre : plus elle est élevée plus le retrait est important,
- la nature des argiles : plus leur surface spécifique et leur capacité d'échange cationique sont élevées, plus le retrait est important [Robiquet1983] [Gray2002] [Bourgès2003],

- la teneur en argiles : plus elle est élevée plus le retrait est important [Robiquet1983] [Gray2002] [Bourgès2003],
- la porosité : plus elle est importante, plus le retrait est faible, car l'espace entre les grains n'est pas rempli de phase liante argileuse [Robiquet1983],
- la présence de fibres : l'ajout de paille est un moyen efficace d'empêcher ou de limiter le retrait [Bouhicha2005] [Yetgin2008],
- la présence de sels : [Smith1985] montre qu'une forte teneur en sel sodique diminue le retrait, alors qu'une faible quantité de sel l'accentue. [Bourgès2003] mesure un retrait plus important avec du NaCl, et un retrait légèrement moins marqué avec du Na2SO4, par rapport à de la terre ne contenant pas de sel. Les mécanismes mis en jeu sont complexes et dépendent de la nature des ions présents.

L'Illustration 23 et l'Illustration 24 reprennent les données expérimentales de Walker et al. et Heath et al. qui ont caractérisé des terre ayant des teneurs en argile et des indices de plasticité variables (l'indice de plasticité dépend quant à lui de la teneur et de la nature des argiles, notamment leur surface spécifique et leur valeur de bleu). Les graphes mettent bien en évidence la forte dépendance du retrait à ces deux paramètres [Walker1997]. De même, dans son étude sur des terres agricoles de Nouvelle Zélande, Gray a montré que les valeurs de retrait, à partir de l'état saturé, sont expliquées à 70-80% par la surface spécifique et la teneur en argile de la terre, et que le retrait n'est pas influencé par la matière organique [Gray2002].

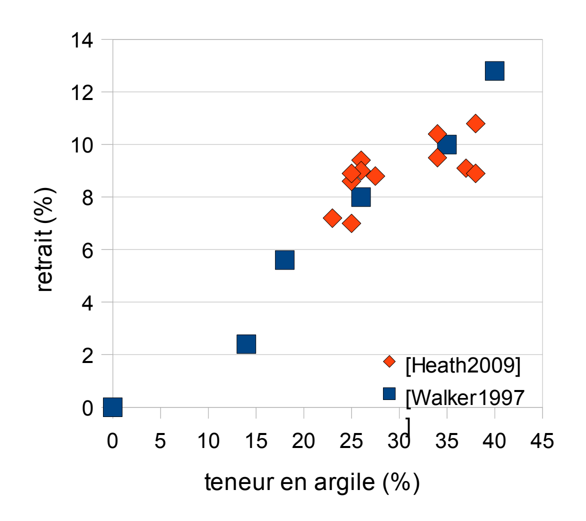


Illustration 23: Retrait linéaire en fonction de la teneur en argile pour des briques crues [Heath2009] et des BTC [Walker1997]

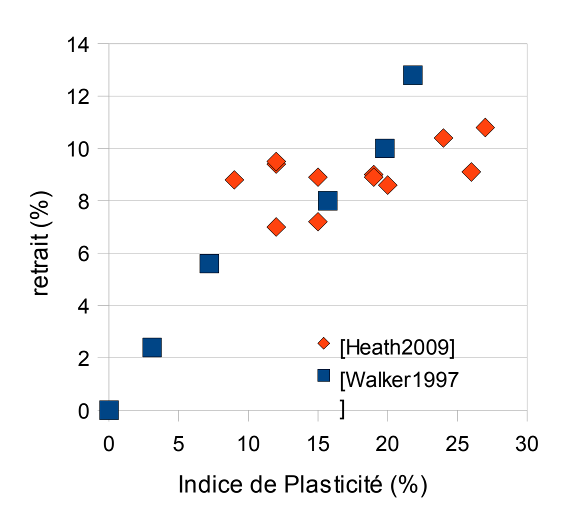


Illustration 24: Retrait linéaire en fonction de l'indice de plasticité pour des briques crues [Heath2009] et des BTC [Walker1997]

3.5.2 Valeurs recensées

Il existe de nombreux protocoles de mesure de retrait, qui ne mesurent pas tous la même chose. En général le retrait est mesuré à partir de l'état de la terre lors de sa mise en œuvre ; dans ce cas le retrait dépend beaucoup de la teneur en eau initiale. Un test répandu est le test d'Alcock, qui a inspiré plusieurs normes. Il consiste d'abord à tamiser la terre, à 425 µm [BS 1377-2] ou à 6 mm dans le cas le plus général. On ajoute la quantité d'eau optimale déterminée par l'essai de Proctor ou un essai équivalent. Un moule rectangulaire de 60cm de long, 4cm de large et 4cm de profondeur est graissé et rempli de terre à l'état plastique que l'on laisse sécher à l'air libre pendant 3 jours au soleil ou 7 jours à l'ombre. Après ce délai, la terre séchée est poussée d'un côté du moule, et le retrait est mesuré de l'autre côté.

Le fait de tamiser la terre pour réaliser cet essai a pour conséquence d'exacerber le retrait : la partie grossière du squelette granulaire joue un rôle important en gênant le retrait ; donc en retirant ce squelette, les mesures faites sont surestimées par rapport au cas réel.

Dans la norme NF XP P 13-901, le retrait et le gonflement des BTC sont déterminés à partir des variations de la distance entre 2 plots collés sur des blocs. Le retrait est la variation dimensionnelle mesurée entre l'état ambiant et après un séchage à une température supérieure de 15°C à la température ambiante ; le gonflement est la variation dimensionnelle mesurée entre l'état ambiant et après 96h d'immersion dans l'eau. Notons que ce protocole n'est applicable que pour des blocs stabilisés au ciment. L'amplitude de variation dimensionnelle entre états extrêmes est également calculée, entre l'état sec et l'état saturé. Elle ne doit pas dépasser 0,45 mm/m, et l'amplitude de gonflement ne doit pas dépasser 0,3 mm/m.

Le Tableau 6 recense les quelques valeurs de retrait trouvées dans la littérature avec différents protocoles, pour différentes techniques de mise en œuvre. Les mesures de retrait recensées confirment que le pisé est moins sujet au retrait que les mortiers et les adobe : il est en général inférieur à 3% pour le pisé contre 4 à 20% pour des mises en œuvre à l'état plastique.

Source	Matériau	ρ sèche (kg/m3)	teneur en eau mise en œuvre (%)	% argile	% argile + silt	Indice de plasticité (%)	Protocole	Retrait (%)
[Bahar2004]	compaction dynamique	1794	11		62		Retrait linéaire sur cylindre Ø10cm, H ?	3
[Bouhicha2005]	adobe	1100-1300	19-28	21-40	57-85	14-33	Retrait linéaire	0,4-0,8
[Bouhicha2005]	adobe avec paille	1100-1300	19-28	21-40	57-85	14-33	Retrait linéaire	0,05-0,7
[Degirmenci2008]	adobe	1390	37,7		81	20,7	Norme turque TS 2514 (?)	4,2
[Hall2004b]	compaction dynamique	2020-2160	8		20		BS 1377-2	< 2%
[Heath2009]	brique crue	1597-2063		23-38	54-89	9-27	BS 1377-2	7-10,8
[Kouakou2009]	adobe mécanisée	2000-2090	14,7-20,7	25,5	55,5	18	Retrait volumique	6,4-14,6
[Maniatidis2007]	compaction dynamique	1850	12	12	25	24	Retrait horizontal de panneaux 30x30x7,5 cm^3	1,25
[Pkla2003]	mortier		22	6	20	31	Retrait volumique	11,3
[Pkla2003]	mortier		16,4	15	20		Retrait volumique	5,4
[Vega2011]	adobe avec paille	1650-1820				14,4	Retrait volumique	15,6-18,1
[Walker1997]	BTC			14-40		3,1-21,8		2,4-12,8

Tableau 6: Valeurs de retrait recensées

Des valeurs maximales admissibles de retrait sont données dans le Tableau 7. Les exigences concernent essentiellement le pisé, dont le retrait ne doit pas excéder 2 à 3% suivant les normes pour le pisé non stabilisé, et 0,05 à 0,1% pour le pisé stabilisé au ciment. Attention, ces valeurs correspondent à des mesures sur des terres tamisées, donc elles surestiment les valeurs réelles de retrait d'un mur en pisé dont la terre contient plus de cailloux. Même dans le cas du protocole décrit par Keable qui précise que la terre n'est pas tamisée, les dimensions du moule utilisé (4cm) limitent nécessairement la taille maximale des granulats à 1 ou 2 cm.

Il n'y a pas d'exigence normative concernant des valeurs de retrait pour des adobes ou des BTC, puisque ce qui intéresse les constructeurs sont les dimensions de ces blocs à l'état sec. Or il est possible de produire des petites unités de maçonnerie avec une terre à fort retrait sans que cela ne provoque de fissuration.

Référence	Protocole	Matériau	Retrait linéaire maximum admissible
Standards Astralia, 2002	Terre tamisée à 6mm dans une boîte de 60x4x4cm	pisé	2,50%
Keable, J. 1996	Terre non tamisée dans une boîte de 60x4x4cm, séchée 3 jours au soleil	pisé	2,00%
Scottish executive, d'après [Maniatidis2003]		pisé	3,00%
Lehmbau Regeln [Volhard2009]	Terre dont on a retiré les gros cailloux. Échantillon de longueur 60cm, largeur 10cm, hauteur 5cm sur lequel sont gravés 2 jalons à 50cm d'intervalle. Décoffré et mis à sécher naturellement. Mesure du retrait final.	pisé	2,00%
Lehmbau Regeln [Volhard2009]	Échantillons 160x40x40 décoffrés aussitôt et séchés à l'air	enduit	2,00%
[Walker1995]	AS 2733 (1984)	pisé stabilisé	0,10%
NZS 4298:1998	Terre tamisée à 6mm dans une boîte de 60x5x5cm, séchée 7 jours sous plastique puis 21 jours au soleil	pisé stabilisé	0,05%

Tableau 7: Valeurs admissibles de retrait d'après différents documents normatifs

EN RESUME...

Le retrait d'une terre à partir de son état à la mise en œuvre peut varier entre 0,05 et 20%. Il dépend principalement de la teneur en eau à la mise en œuvre, du squelette granulaire, de la teneur en argile, de leur nature, et de la porosité totale. Pour le pisé, le retrait mesuré sur la terre tamisée à environ 6mm est de l'ordre de 1 à 3%. Ces valeurs sont surestimées par rapport à la valeur de retrait réelle subie par un mur en pisé contenant plus de cailloux.

Les paramètres clés permettant de limiter le retrait sont:

- optimiser le squelette granulaire : les grains s'opposent au retrait
- diminuer la proportion d'argiles dans la terre
- ajouter des fibres
- diminuer la quantité d'eau à la mise en oeuvre

En France, les BTC doivent répondre à une exigence concernant l'amplitude totale des variations dimensionnelles entre l'état saturé (gonflement) et l'état sec (retrait). Nous n'avons trouvé aucune valeur concernant ces variations dans la littérature scientifique.

4 Propriétés mécaniques

Dans cette partie, nous commençons par décrire les essais de compression uniaxiale utilisés dans la littérature. Ce type de caractérisation mécanique est le plus répandu dans le domaine de la construction, mais bien souvent les conditions de réalisation de l'essai ne permettent pas de mesurer proprement le comportement mécanique intrinsèque du matériau terre. Nous passons en revue les artefacts à éviter pour une caractérisation fiable. Puis le comportement de la terre sera décrit de manière qualitative, avant de donner les différentes mesures de module élastique et de résistance à la compression recensées dans la littérature. Très peu de données fiables existent quant à la résistance à la traction, à la flexion ou au cisaillement de la terre.

4.1 Essais de compression uniaxiale

La principale propriété mécanique de la terre qui intéresse les bâtisseurs est la résistance à la compression. Pour la mesurer, il existe de nombreuses procédures d'essai différentes qui ne conduisent malheureusement pas aux mêmes résultats pour un même matériau (Illustration 25). Morel, P'kla et Walker en ont fait une synthèse intéressante pour le cas des BTC [Morel2007]. Dans la majorité des cas, les conditions expérimentales influencent la mesure, et ce n'est pas la résistance à la compression intrinsèque du matériau qui est mesurée. Ces valeurs ne peuvent donc être utilisées qu'à titre de comparaison entre différents matériaux sollicités de la même manière, ou pour se positionner par rapport à une performance cible fixée par une norme dans des conditions d'essai bien précises. Nous expliquons par la suite quels sont les artefacts qui influencent les mesures de résistance à la compression.

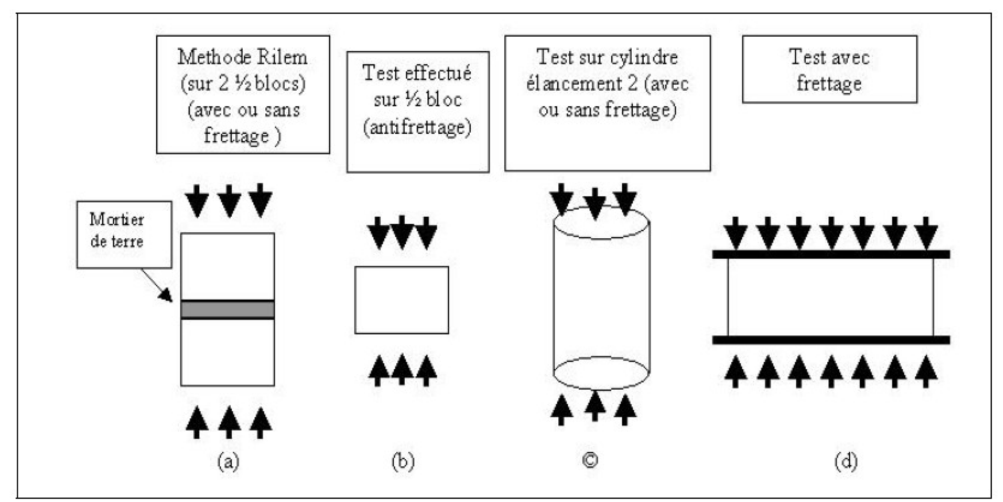


Illustration 25: Quelques essais de compression d'après [P'kla2002]

4.1.1 Artefacts

4.1.1.1 Représentativité de l'éprouvette

La taille des éprouvettes doit être suffisante pour que l'on puisse considérer que le matériau est homogène. Pour cela, on préconise que les dimensions de l'éprouvette doivent être supérieures à 5 fois la taille des plus grosses particules. Si ce n'est pas le cas, la mesure sera très sensible aux hétérogénéités du matériau, et les résultats seront très dispersés. Pour déterminer la taille représentative adéquate, Florence Collet a fait des mesures de masse volumique apparente sur des blocs de plus en plus petits : quand l'échantillon devient trop petit, la masse volumique mesurée s'écarte de la valeur mesurée sur les blocs suffisamment gros [Collet2004].

La mise en œuvre des éprouvettes doit reproduire au mieux le matériau obtenu sur le terrain ; on vise notamment à atteindre une masse volumique similaire. Dans le cas du pisé, ce n'est pas trivial : dans la confection de petites éprouvettes, le ratio entre la surface des parois du moule et le volume de terre compactée est beaucoup plus grand que pour la confection d'un mur en pisé, donc pour une même énergie de compaction et même teneur en eau, la densité obtenue sera plus faible [Mesbah1999].

Des essais réalisés sur des éprouvettes de section carrée ou cylindriques ne conduisent pas forcément au même résultat. Cela s'explique par le fait que la forme influence la mise en œuvre, et donc la qualité du matériau. Dans le cas de terre comprimée par exemple, la compaction est moins efficace dans les angles, ce qui peut expliquer des résistances mesurées inférieures à celles de cylindres de même élancement [Maniatidis2008].

La qualité du moule ou du coffrage utilisé influence également la qualité de la mise en œuvre, donc si l'on utilise des qualités de moule différentes pour comparer des géométries différentes, cela peut également expliquer des écarts de mesure [Azeredo2007a].

4.1.1.2 Frettage

Sous l'application d'une charge verticale, le matériau a tendance à se dilater latéralement : c'est l'effet de Poisson. Si cette déformation latérale est empêchée, **des contraintes de confinement apparaissent dans l'éprouvette,** et la sollicitation imposée au matériau n'est plus une compression uniaxiale pure. Si l'on ne prend pas de précaution particulière pendant un essai de compression uniaxiale, les frottements entre l'éprouvette de terre et les plateaux métalliques de la presse gênent les déformations latérales de l'éprouvette et induisent du confinement ou frettage (Illustration 26). **La charge à rupture que l'on mesure est alors supérieure à la charge à rupture attendue** en compression uniaxiale pure. De plus la déformation mesurée entre les plateaux de la presse n'est pas exploitable si l'on cherche à mesurer la loi de comportement en compression uniaxiale pure.

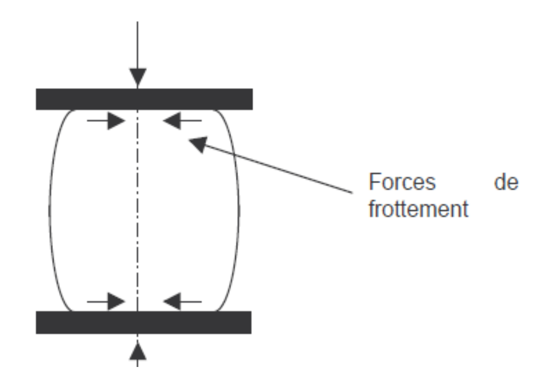


Illustration 26: Schéma montrant le confinement imposé par les plateaux de la presse [Fontaine2004]

Les conséquences du frettage sur la mesure dépendent de l'élancement de l'éprouvette. En effet, le confinement modifie le champ de contraintes dans le matériau au voisinage des surfaces de frottement, mais plus on s'éloigne de ces surfaces, moins le champ de contraintes est affecté. Pour une éprouvette très haute, on peut considérer que la zone médiane voit un champ de contraintes de compression uniaxiale pure.

Au-delà d'un élancement de 5 on peut considérer que le confinement n'a plus d'effet notable sur la mesure (à condition d'éviter le flambement), mais la mise en œuvre de telles éprouvettes pose des problèmes d'homogénéité et de représentativité [Olivier1994]. Aussi il est plus courant d'utiliser des éprouvettes d'un élancement compris entre 1 et 2. D'après [Morel2003], pour un élancement de 2, la valeur de résistance mesurée est environ égale à 1.2 fois la résistance en compression intrinsèque ; pour un élancement de 0.5, la valeur mesurée peut être 10 fois supérieure à la valeur intrinsèque. [P'kla2002] propose une relation empirique en loi puissance entre la résistance à la compression et l'élancement (Illustration 27), et il déduit de ces mesures qu'un élancement de 1,3 est déjà satisfaisant pour la terre qu'il étudie. [Walker2004] observe la même tendance en loi puissance. Cette loi dépend du matériau utilisé. Il faudrait donc appliquer un facteur de correction adapté à chaque terre, pour être parfaitement rigoureux dans la détermination de la résistance à la compression, dans le cas où il y a du frettage.

Le frettage est d'autant plus marqué que les surfaces de l'éprouvette sont rugueuses, et que la différence de rigidité entre l'échantillon et les plateaux de la presse est importante. Il est donc conseillé de surfacer les éprouvettes de manière à **obtenir une surface lisse, et de lubrifier le contact** entre l'éprouvette et les plateaux, par l'intermédiaire d'un film plastique par exemple pour éviter que la graisse utilisée ne s'infiltre dans l'éprouvette. Les systèmes anti-frettage utilisés dans la littérature sont souvent constitués d'un matériau

souple comme le latex, le silicone ou la cire de bougie, et d'une lubrification [Olivier1997], [Hakimi1996], [Fontaine2004]. Il y a toutefois un risque à utiliser des matériaux comme le caoutchouc ou le silicone ayant un coefficient de Poisson élevé (de l'ordre de 0,5) : cela peut induire des contraintes de traction sur les faces de l'éprouvette de terre et peut initier une rupture par fendage plutôt qu'en compression.

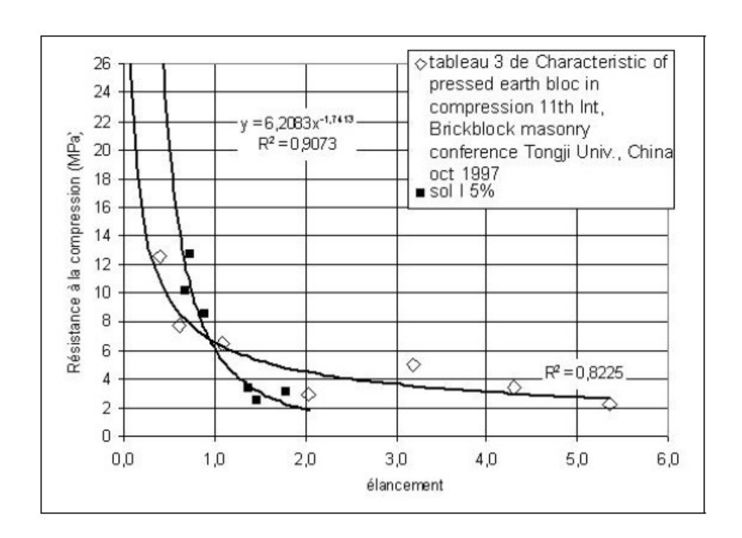


Illustration 27: Effet de l'élancement sur les résistances à la compression mesurées sans anti-frettage pour des éprouvettes de sol de même densité sèche [P'kla2003]

Trois **faciès de rupture** principaux peuvent être observés après un essai de compression, qui sont indicateurs de l'intensité des frottements à l'interface éprouvette - plateaux (Illustration 28). Des frottements faibles favorisent une rupture en clivage axial ; des frottements plus marqués conduisent à un plan de rupture incliné par bande de cisaillement ; si les frottements sont importants ils favorisent une rupture en cône [Fontaine2004]. L'observation des éprouvettes après rupture permet donc de savoir si les forces de frottement sont négligeables ou si elles modifient significativement le champ de contraintes dans l'éprouvette.

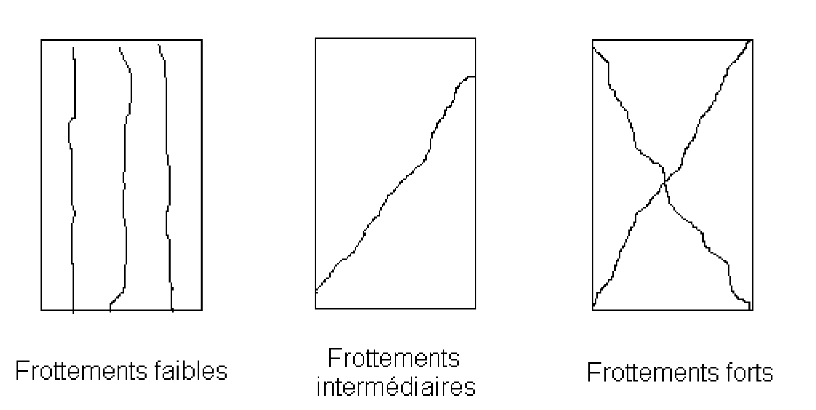


Illustration 28: Principaux modes de rupture en compression [Fontaine2004]

4.1.1.3 Rugosité de surface

En plus d'augmenter le coefficient de frottement entre l'éprouvette et les plateaux de la presse, les rugosités de surface peuvent induire des concentrations de contrainte au niveau des aspérités. Le champ de contraintes dans l'éprouvette devient hétérogène.

Pour un bon surfaçage, on peut utiliser une couche de particules fines de la terre utilisée [Jaquin2008] [Hall2004a], du plâtre dentaire [Maniatidis2008], un mortier de ciment ou de terre [Bui2009c], de la cire de bougie [Fontaine2004] ou du contreplaqué ou carton épais [CDE2000] [NF XP P13-901]. La meilleure

solution semble être le **mortier constitué des particules fines de la terre** utilisée pour la confection de l'éprouvette. Ainsi le matériau de surfaçage a des caractéristique assez proches de celle de l'éprouvette.

4.1.1.4 Flambement

Le champ de contrainte dans l'éprouvette peut également être affecté par des composantes de flexion, qui provoquent un flambement. Ce phénomène peut résulter d'un défaut de centrage de la charge, ou d'un défaut de parallélisme entre les deux faces de l'éprouvette. Il se produit uniquement si l'élancement de l'éprouvette sollicitée est élevé.

Pour éviter ce phénomène, il est donc conseillé d'avoir un élancement ≤ 2 et de soigner le parallélisme des faces de l'éprouvette, notamment lors de l'étape de surfaçage décrite précédemment. Il est conseillé également d'**utiliser une rotule sur le plateau supérieur** de la presse pour s'assurer que la charge est bien appliquée sur toute la surface de l'éprouvette, en cas de défaut de parallélisme.

4.1.1.5 Mesure de la déformation

Des travaux menés à l'ENTPE ont permis de comparer l'impact de la mesure de déformation sur la détermination du module élastique [Mollion2009] [Barras2010].

Mollion a fait des essais de compression sur des cylindres d'élancement 2, surfacés avec un mortier de chaux, sans dispositif anti-frettage [Mollion2009]. Il mesure le module tangent à la mise en charge de chaque cycle de décharge-recharge effectué, et en fait la moyenne. Il compare le module global mesuré à partir de la déformation entre les plateaux de la presse, et le module local à partir de la moyenne des mesures de 3 extensomètres placés sur la partie centrale des éprouvettes. Ses résultats sont présentés sur l'Illustration 29. Il y a un facteur 4 entre le module local et le module global, ce qui montre que le frettage dans les parties haute et basse de l'éprouvette a une grande influence sur le résultat.

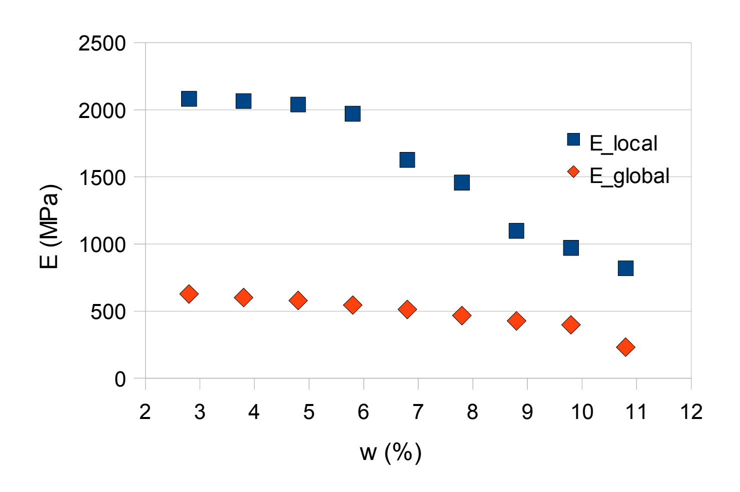


Illustration 29: Influence de la mesure de déformation sur la détermination du module élastique [Mollion2009]

Cécile Barras a fait des essais sur des cylindres d'élancement 0,76 avec des membranes lubrifiées pour limiter le frettage [Barras2010]. Elle mentionne cependant que ce système n'est pas efficace puisqu'elle obtient des valeurs de module 7 à 30 fois plus élevées à partir de la mesure extensométrique locale qu'à partir de la mesure globale entre les plateaux.

Il ressort de ces deux études qu'un soin particulier doit être apporté à la mesure de déformation pour la détermination du module d'élasticité. La méthode employée par Mollion semble performante : 3 extensomètres sont fixés autour de l'éprouvette à 120° les uns des autres, et mesurent la déformation dans le tiers central de l'éprouvette d'élancement 2.

PRECAUTIONS A PRENDRE POUR REALISER DES ESSAIS DE COMPRESSION FIABLES

Si l'on veut déterminer des propriétés intrinsèques au matériau, les essais sur blocs avec élancement ≤ 1 et avec frettage sont à proscrire !

Les précautions à prendre pour réaliser des essais fiables sont les suivantes :

- Choisir des dimensions supérieures à 5 fois la taille des plus grosses particules.
- Choisir un élancement entre 1,5 et 2.
- Utiliser une technique de mise en œuvre représentative du terrain.
- Réaliser des éprouvettes homogènes.
- Laisser l'éprouvette se stabiliser dans les conditions hygro-thermiques souhaitées.
- Surfacer les éprouvettes de manière à obtenir des surfaces lisses et parallèles, avec un matériau de rigidité proche de celle des éprouvettes (mortier de terre fin par exemple).
- Utiliser une rotule au-dessus du plateau supérieur de la presse.
- Lubrifier le contact entre l'éprouvette et les plateaux de la presse.
- Pour la détermination de la loi de comportement et du module, mesurer la déformation dans la partie médiane de l'éprouvette (avec des extensomètres par exemple), pour s'affranchir des effets de bords et des déformations parasites d'un système anti-frettage.

4.1.2 Protocoles d'essais spécifiques

4.1.2.1 Essai RILEM sur demi-blocs maçonnés

Ce test schématisé sur l' Illustration 30 a été développé à l'ENTPE [Olivier1997] : il consiste à assembler 2 demi-blocs par un joint de mortier de 1cm, de manière à obtenir une éprouvette d'élancement 1,3, et à réaliser l'essai avec un système anti-frettage. Le joint permet une bonne répartition des charges à l'interface. Le système anti-frettage proposé est constitué d'un joint de néoprène graissé et d'une plaque téflon, insérés entre l'éprouvette et les 2 plateaux de la presse. La résistance mesurée est très proche de celle mesurée sur cylindres d'élancement 1,5 [Morel2007]. Cet essai donne une résistance non confinée de la maçonnerie plutôt que du bloc. Le joint de mortier est plus faible que les blocs, mais il est confiné par les blocs. Son influence sur les résultats dépend de la hauteur des blocs [Morel2007]. Cet essai a été repris dans la norme française XP P 13-901:2001 et est décrit dans [CDE2000].

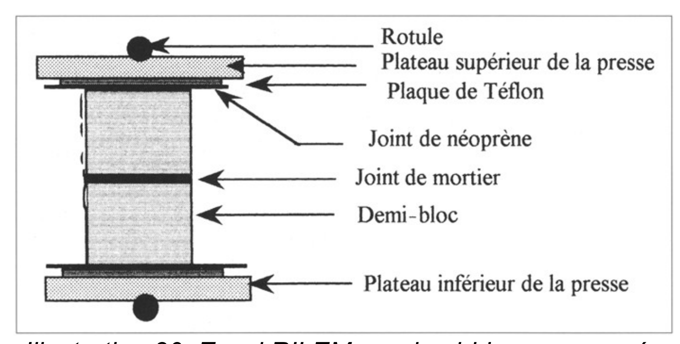


Illustration 30: Essai RILEM sur demi-blocs maçonnés

4.1.2.2 Essai de flexion 3 points

Morel et P'kla ont proposé une analyse de l'essai de flexion 3 points qui permet de mesurer directement la résistance en compression du matériau [Morel2002]. Ils ont montré qu'une arche de compression se crée entre les points d'appui supérieur et inférieurs, et que de ce fait le matériau peut rompre soit en traction au niveau de la face tendue (hypothèse classique de RDM), soit en compression dans ces arches (Illustration 31). Cette approche nécessite de déterminer l'épaisseur h_0 des arches de compression par ajustement des résultats obtenus sur des essais de compression classiques. D'après les auteurs qui ont appliqué leur méthode à plusieurs jeux de données expérimentales, ce paramètre h_0 semble indépendant du matériau et de la géométrie.

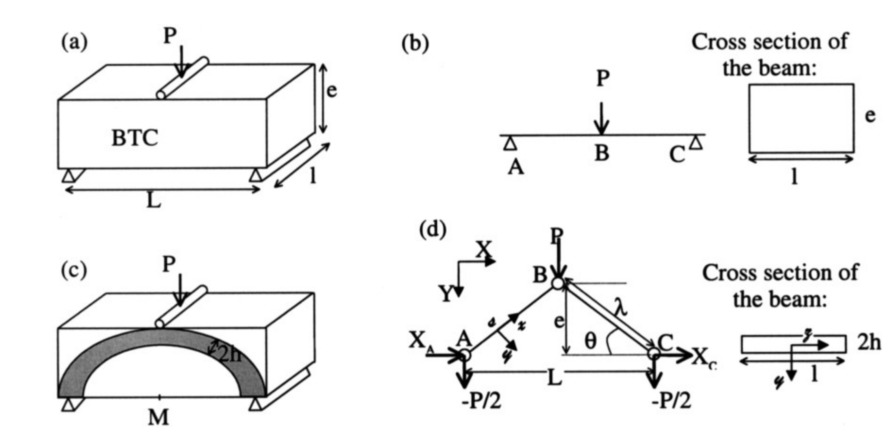


Illustration 31: (a) principe de l'essai de flexion 3 points, (b) modèle utilisé habituellement, (c) comportement réel probable, (d) modèle proposé [Morel2002]

4.1.3 Loi de comportement

UNE ETUDE EXPERIMENTALE INTERESSANTE : Mollion, Vincent, Étude **du comportement mécanique du pisé**, rapport master, ENTPE, 2009, 115 p.

La terre a un comportement élasto-plastique. La loi de comportement typique d'une terre compactée, représentée sur l'Illustration 32, comporte un très faible domaine linéaire élastique, puis lorsque la charge augmente la pente de la courbe diminue progressivement. Si l'on effectue des cycles de décharge - recharge, on observe des déformations résiduelles caractéristiques d'un comportement plastique, et des boucles d'hystérésis de plus en plus larges avec la charge de préconsolidation [Mollion2009]. Mollion a mesuré le module tangent à la mise en charge de chaque cycle, et montre que ce module reste constant quelle que soit la charge de préconsolidation, et est et égal à la première pente de la courbe. Cette pente semble être une mesure correcte du module de Young du matériau.

Si les états de surface sont imparfaits, alors on observe une phase pendant laquelle la pente de la courbe augmente au début de l'essai, qui correspond à un écrasement des aspérités de surface [Bui2009a], [Kouakou2009]. Cette phase, visible sur l'Illustration 33, n'est pas caractéristique du matériau et masque le domaine élastique initial du comportement du matériau.

Bui et Kouakou mesurent un module tangent E_t, tangent à la courbe de chargement monotone au niveau du point d'inflexion, et des modules équivalents E_{eq} qui correspondent aux pentes initiales à la décharge des cycles de décharge-recharge (Illustration 33) [Bui2009c] [Kouakou2009]. Dans les deux cas, il ne s'agit pas du module de Young mais de modules apparents. Bui observe une augmentation du module E_{eq} avec la charge de préconsolidation. Ce résultat est très différent des observations faites par Mollion, qui a équipé ses éprouvettes de 3 extensomètres dans la partie centrale pour mesurer précisément les modules d'élasticité : la pente moyenne des cycles effectués (le module sécant) diminue avec la charge de préconsolidation, et la pente initiale des cycles à la recharge (équivalente à la pente initiale à la décharge) reste constante. La mesure de déformation de Bui est déduite du déplacement entre les plateaux de la presse, elle inclut donc les zones confinées par les frottements aux interfaces. Cette mesure n'est sans doute pas assez fine pour en tirer des conclusions fiables sur l'évolution du module.

[Hakimi1999] affirme que la terre ne présente pas de déformation résiduelle, et que ce matériau a donc un comportement endommageable et non plastique. Cette affirmation n'est pas fondée puisque les auteurs n'ont réalisé que des essais à chargement monotone, non cyclés. Leur analyse qui va à l'encontre des études présentées précédemment n'est donc pas fiable.

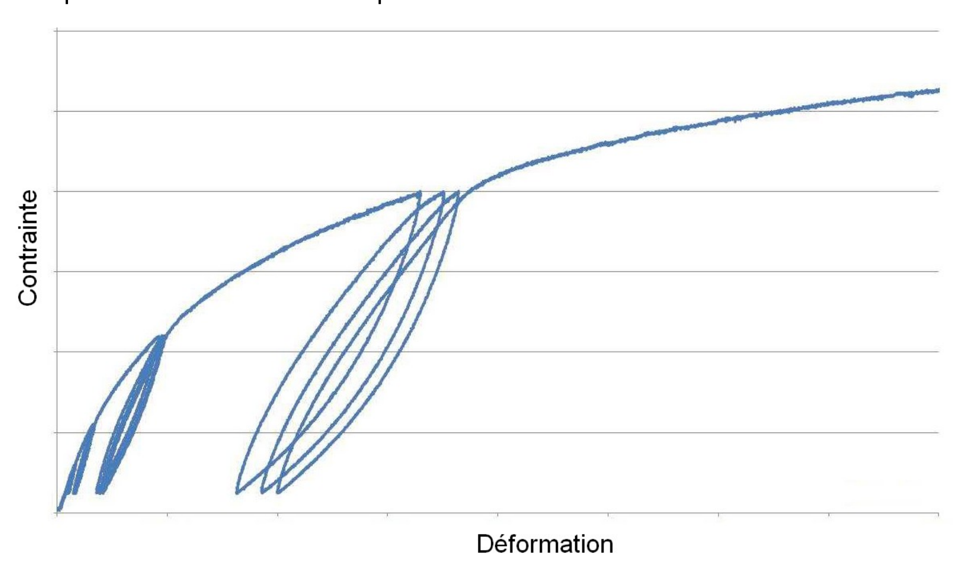


Illustration 32: Loi de comportement en compression typique d'une terre compactée [Mollion2009]

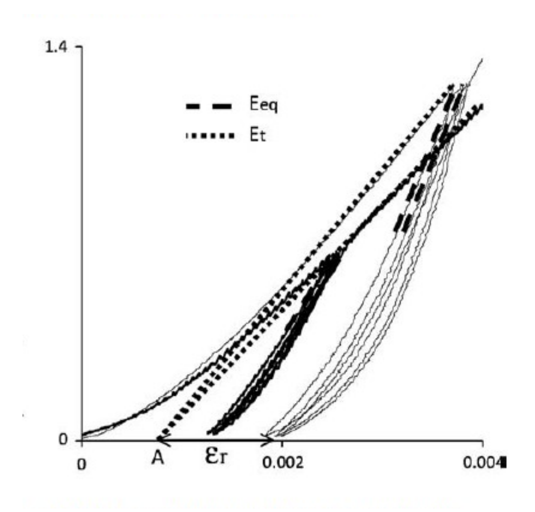


Illustration 33: Phase initiale de chargement en compression, pour des éprouvettes de terre non surfacées [Kouakou2009]

EN RESUME...

La terre a un comportement élasto-plastique avec un domaine élastique très faible. Au-delà de ce domaine purement élastique, la terre se déforme de manière plastique : elle conserve une déformation résiduelle après suppression de la charge.

4.1.4 Isotropie

La question de l'isotropie se pose pour la terre compactée, car le mode de fabrication induit une orientation de la structure du matériau. La compaction se fait dans une seule direction et entraîne un gradient de densité au sein d'une couche compactée.

P'kla a comparé des résistances à la compression mesurées sur BTC testés sur chant et posés à plat ; il trouve des écarts de l'ordre de 10% ce qui est faible par rapport à la dispersion des mesures [P'kla2002]. Il en conclut que l'on peut considérer les BTC comme isotropes.

Bui a réalisé des essais sur des blocs de pisé de dimensions 40 x 40 x 65 cm^3 dans le sens perpendiculaire aux lits de compaction puis sur des blocs 20 x 20 x 40 cm^3 dans le sens parallèle (Illustration 34). Il a mesuré la résistance à la compression, le module tangent et les modules équivalents pour plusieurs cycles de décharge-recharge (définis sur l'Illustration 33). Ces modules sont des modules apparents, mais ne correspondent pas au module de Young. Bui a ensuite proposé une modélisation du matériau par homogénéisation : il considère que les blocs de pisé sont constitués d'une alternance de 2 couches, l'une de densité 1,97 et l'autre de densité 1,83. Il obtient des équations différentes pour la résistance et le module en fonction de l'orientation des couches par rapport à la charge appliquée. A partir de données expérimentales obtenues sur des BTC de densités 1,97 et 1,83, il calcule les propriétés théoriques des blocs de pisé testés dans les sens perpendiculaire et parallèle aux lits de compaction. Les résultats sont présentés dans le Tableau 8.

Il y a une différence de l'ordre de 4 à 10% entre les propriétés mesurées expérimentalement dans le sens perpendiculaire aux lits et celles dans le sens parallèle, ce qui est faible. En ce qui concerne les résultats théoriques, la différence est du même ordre de grandeur, sauf pour la résistance à la compression f_c qui est de 20% supérieure dans le sens parallèle. Cela peut s'expliquer par le fait que la modélisation ne prend pas en compte le délitement des couches observé expérimentalement, et considère que les surfaces de chaque couche sont parfaitement planes ce qui n'est pas le cas dans la réalité.

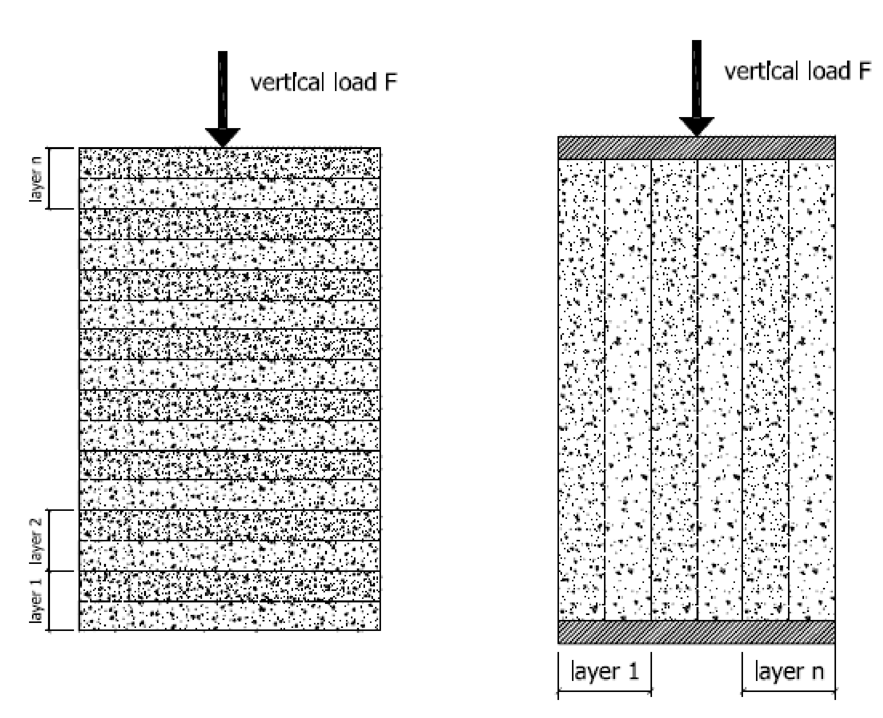


Illustration 34: Essais de compression sur des blocs de pisé dans les sens perpendiculaire et parallèle aux lits [Bui2008]

	Résultats expérimentaux			Résultats théoriques		
Sens de sollicitation	**E_t (MPa)**	**E_{eq} (MPa)** préconsolidation : 0,4 MPa	**f_c (MPa)**	**E_t (MPa)**	**E_{eq} (MPa)** préconsolidation : 0,4 MPa	**f_c (MPa)**
perpendiculaire aux lits	100	410	0,84	137	414	0,88
parallèle aux lits	110	425	0,92	147	435	1,06

Tableau 8: Propriétés du pisé pour deux directions de sollicitation : résultats expérimentaux et théoriques [Bui2008]

EN RESUME...

On peut conclure de cette étude que le pisé n'est pas rigoureusement isotrope, mais que les écarts des propriétés mesurées dans deux directions perpendiculaires sont faibles par rapport à la dispersion et aux incertitudes de mesure. **On peut donc dans la pratique considérer le pisé comme étant isotrope** [Bui2009a].

4.1.5 Module de Young

4.1.5.1 Paramètres d'influence

La densité seule ne suffit visiblement pas à donner un ordre de grandeur fiable du module : pour des terres de masses volumiques comprises entre 1850 et 1950 kg/m3, les valeurs mesurées par Fontaine, Mollion et Barras s'étalent entre 1 et 3 GPa [Fontaine2004] [Mollion2009] [Barras2010].

Dans le projet Terra, l'analyse des corrélations entre paramètres d'entrée et propriétés mesurées de la terre montre que, parmi les paramètres suivants : teneur en argile, en silt, en sable, et ratio kaolinite/montmorillonite, c'est ce dernier ratio qui affecte le plus le module : **la présence de kaolinite a tendance à faire diminuer le module,** sans doute à cause du fait qu'elle engendre plus de porosité et moins de cohésion qu'une argile à surface spécifique élevée comme la montmorillonnite. Ensuite une teneur en argile et en silt élevée engendre un module élastique plus élevé. La teneur en sable a logiquement l'effet inverse.

Mollion mesure l'évolution du module élastique à partir des courbes de comportement en compression uniaxiale, en fonction de la teneur en eau et de la succion dans l'éprouvette. Ses résultats sont présentés sur l'Illustration 35 et l'Illustration 36. **En-dessous d'une certaine valeur de teneur en eau (ou en-dessus d'une certaine valeur de succion), le module est constant. Il diminue quand la teneur en eau augmente (ou quand la succion diminue).** Cela peut être lié au fait que les forces capillaires diminuent quand la teneur en eau augmente, et au fait que l'eau lubrifie les contacts dans l'empilement granulaire.

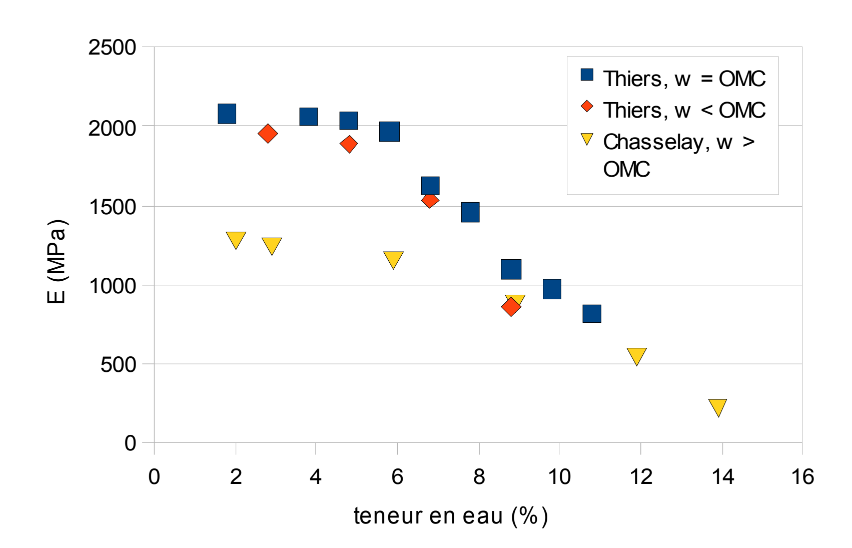


Illustration 35: Évolution du module élastique avec la teneur en eau pour 3 séries d'éprouvettes [Mollion2009]

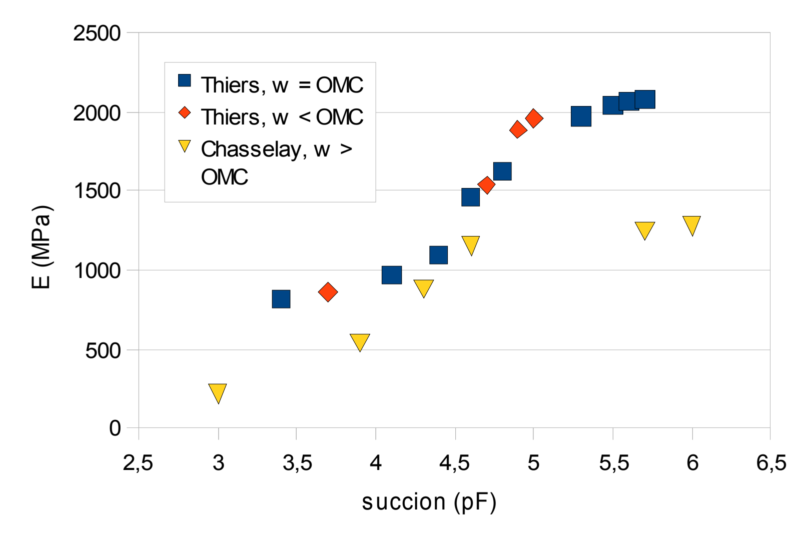


Illustration 36: Évolution du module élastique avec la succion pour 3 séries d'éprouvettes de pisé [Mollion2009]

Pirat et Filloux ont également mené une étude sur le comportement mécanique du pisé à l'INSA [Pirat2012]. Ils ont mesuré le module élastique dynamique par fréquence de résonance sur des éprouvettes cylindriques, à différentes teneurs en eau. Ils ont également mesuré le module élastique à partir des courbes de compression uniaxiale, mais dans leur cas la mesure de déformation était globale, prise entre les plateaux de la presse, ce qui n'est pas satisfaisant pour obtenir des valeurs fiables. Ils obtiennent les résultats présentés sur l'Illustration 37: le module dynamique augmente quand la teneur en eau diminue, pour atteindre 5 GPa une fois que les éprouvettes ont une masse stable, à la fin de leur séchage à l'air ambiant. Ils n'observent pas de plateau à faible teneur en eau, mais peut-être que dans leur cas ce plateau existe à des valeurs de teneurs en eau inférieures à 1%.

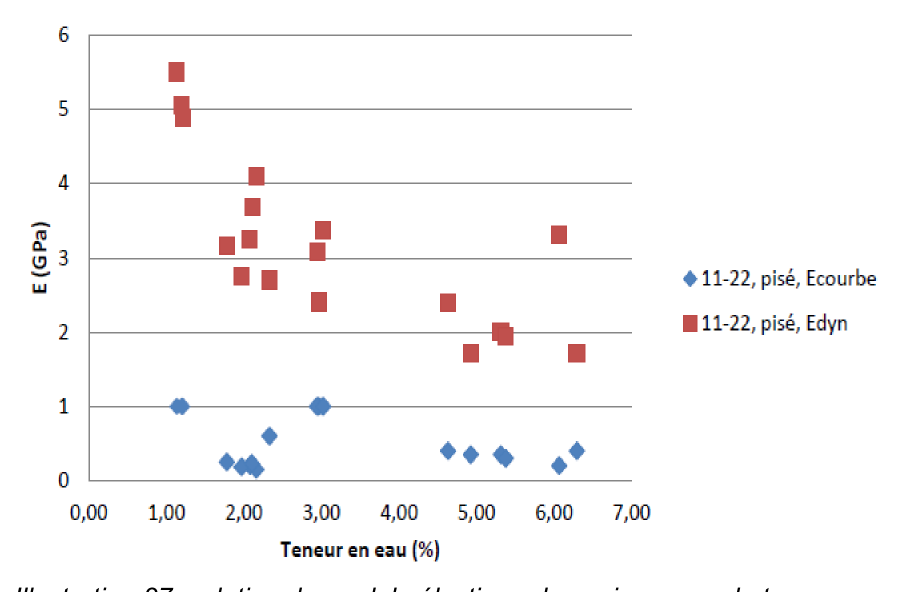


Illustration 37: volution du module élastique dynamique avec la teneur en eau pour des éprouvettes de pisé [Pirat2012]

4.1.5.2 Valeurs recensées

Comme cela a été mentionné plus haut, la mesure du module de Young n'est pas aisée : elle nécessite une mesure fiable de la contrainte et surtout de la déformation d'une éprouvette, qui doit elle-même être sollicitée de façon purement uniaxiale. A notre connaissance, la seule étude consultée dans la bibliographie qui remplisse ces critères est celle de Mollion [Mollion2009]. Dans les autres cas, la mesure est entachée de déformations parasites au voisinage des interfaces avec les plateaux de la presse, et éventuellement de la déformation d'un système anti-frettage.

Il faut de plus définir à quel module on s'intéresse : s'agit-il de la pente initiale de la courbe de chargement monotone ? de la pente moyenne des cycles de décharge-recharge ? de la pente initiale à chaque rechargement ?

L'étude de Mollion laisse penser que **le module élastique intrinsèque et indépendant de la sollicitation peut être mesuré à partir de la pente initiale de chaque rechargement, après une décharge.** Ce module est constant quelle que soit la charge de préconsolidation. Il trouve des valeurs comprises **entre 1277 et 2081 MPa** pour des éprouvettes de terre compactée "sèches" (avec une teneur en eau de 1,8 à 2,8%) d'élancement 2 [Mollion2009]. Cécile Barras a utilisé le même dispositif de mesure du module sur des cylindres d'élancement 0,76 avec un dispositif anti-frettage, et trouve des valeurs comprises **entre 1666 et 3333 MPa** pour de la terre compactée sans chanvre [Barras2010]. Il est possible dans son cas que la mesure ait été faussée par le frettage qui n'a visiblement pas pu être complètement supprimé. Toutefois les ordres de grandeur mesurés semblent corrects.

Beaucoup d'auteurs considèrent que le module élastique correspond à la pente de la courbe contrainte-déformation obtenue en chargement monotone, mais ne font pas des mesures suffisamment précises de la déformation pour détecter le réel domaine élastique initial, dans lequel il n'y a pas encore de déformation plastique. Ils déterminent alors un module tangent E_t tel que défini par Bui et Kouakou (cf. Illustration 33). Il s'agit d'un module apparent, élasto-plastique, et entaché d'erreurs du fait que la déformation est mesurée de manière globale entre les plateaux. On trouve dans la littérature des valeurs de E_t comprises entre 60 et 450 MPa, mais qu'il est impossible de comparer entre elles à cause du manque de fiabilité des mesures de déformation.

Il existe d'autres méthodes de mesure du module élastique. Laetitia Fontaine a utilisé l'appareil Grindo-sonic qui mesure les fréquences de résonance d'un barreau [Fontaine2004]. Connaissant les dimensions de l'échantillon et sa masse volumique, il est possible de calculer son module élastique. Pour des mélanges de kaolinite et de sable, elle mesure des valeurs de modules de **1700 à 2500 MPa**. Avec la même méthode, Pirat et Filloux ont mesuré des valeurs comprises entre **1500 et 5500 MPa** sur des éprouvettes de pisé de diamètre 11cm, hauteur 22cm, pour différentes teneurs en eau, les valeurs les plus élevées correspondant à l'état sec sous atmosphère ambiante [Pirat2012]. Ann Bourgès a mesuré des modules élastiques de adobe à partir des vitesses de propagation d'ultra-sons dans le matériau [Bourgès2003]. Elle trouve des valeurs comprises **entre 1000 et 5500 MPa** en fonction de la composition de la terre utilisée. Ces mesures semblent confirmer la validité des mesures faites par Mollion avec une mesure locale lors d'un essai de compression, car les ordres de grandeur sont les mêmes.

Bui a déterminé le module élastique d'un mur en pisé en forme de L à partir de mesures de ses fréquences propres [Bui2008]. Des capteurs accélérométriques sont posés en tête et en pied de mur, et l'excitation est générée par un léger coup de masse à différents points du mur. Grâce à une modélisation aux éléments finis pour identifier les modes de vibration correspondant aux fréquences mesurées, Bui détermine le module élastique du mur, faisant l'hypothèse que sa densité et son coefficient de Poisson sont connus : E = 460 - 470 MPa en fonction de la teneur en eau.

A notre connaissance, le module élastique ne fait l'objet d'aucune exigence réglementaire. Dans le manuel australien de Walker et al. des valeurs sont recommandées entre 100 et 500 MPa, ce qui semble très faible par rapport aux valeurs réelles de module de Young [Walker2005]. En l'absence de mesures directes, le manuel australien considère une valeur de module de 500 MPa [Walker2001] ; la norme néo-zélandaise calcule le module d'élasticité à partir de la résistance à la compression : E = 300 x fc [NZS 4297:1998] ; l'approche de contrainte admissible utilisée aux USA recommande de prendre une valeur de module égale à 750 fois la résistance à la compression [Maniatidis2003].

EN RESUME...

Le module de Young de la terre est difficile à mesurer à partir d'un essai de compression, et nécessite une mesure de la déformation locale suffisamment précise. Il est donc très difficile de trouver des valeurs fiables du module élastique de la terre dans la littérature.

D'après différentes techniques de mesure sur différentes terres, **le module de Young de la terre crue se situe entre 1 et 6 GPa.** Il est d'autant plus élevé que la porosité et la teneur en eau sont faibles, la teneur en argiles et la surface spécifique sont élevées. Toutefois les liens entre la composition de la terre, sa microstructure et son module élastique ne sont pas clairement établis.

Les valeurs de module recommandées par les normes sont variables et dans l'ensemble plutôt faibles, en-dessous du GPa. Ce module souffre d'un manque de définition clair : comment le mesurer ? Est-ce le module de Young qui intéresse les bâtisseurs, ou un module apparent dans certaines conditions de sollicitations ?

4.1.6 Résistance à la compression

4.1.6.1 Paramètres d'influence

La résistance à la compression uniaxiale de la terre est déterminante pour le dimensionnement des ouvrages. Plus la résistance est élevée, plus l'épaisseur des murs pourra être faible pour une hauteur de bâtiment donnée. C'est d'ailleurs la seule propriété mécanique faisant l'objet d'exigences réglementaires fortes.

Il a été démontré dans plusieurs études que **pour une terre donnée, la résistance à la compression augmente avec la masse volumique** [Houben1989] [Olivier1994] [Morel2007] [Bahar2004] [Kouakou2009] [Fontaine2004]. C'est ce qui justifie l'essai de Proctor : on recherche la quantité d'eau optimale qui conduit à la plus grande densité de la terre compactée, car cela correspond également à un optimum de résistance.

Cependant l'effet de la densité sur la résistance n'est pas flagrant quand on compare des matériaux différents. Hall et Allinson montrent qu'avec des mesures faites sur des terres reconstituées à partir des mêmes constituants élémentaires utilisés dans des proportions différentes, les éprouvettes plus denses ne sont pas systématiquement plus résistantes [Hall2004a]. **La densité n'est donc pas un paramètre suffisant pour déterminer la résistance en compression d'une terre.**

La nature des argiles présentes dans le matériau joue un rôle important sur la résistance. Ainsi, les densités sèches des matériaux étudiés par Myriam Olivier à base de montmorillonite sont beaucoup plus faibles qu'avec le kaolin, pour des résistances pourtant beaucoup plus élevées [Olivier1994]. Cela a été confirmé dans le projet Terra : cette étude montre que le ratio montmorillonite/kaolinite a une grande influence sur la résistance [Bourgès2003]. Cela est sans doute à mettre en regard de la grande surface spécifique qui favorise le développement des forces capillaires. La montmorillonite renforce également les forces électro-chimiques et électro-statiques [VanDamme2001]. Ces observations sont généralisables à d'autres argiles : **une surface spécifique et une capacité d'échange cationique élevées améliorent la cohésion de la terre, et donc sa résistance à la compression.**

La nature physico-chimique du sable et des graviers joue sans doute un rôle sur l'adhésion des argiles aux grains. Nous n'avons pas trouvé d'étude sur l'influence de la qualité de cette interface liant-grains sur les propriétés mécaniques de la terre crue.

Plusieurs auteurs ont caractérisé l'influence de l'humidité relative ou de la teneur en eau sur la résistance à la compression : ils ont observé des résistances plus faibles pour une hygrométrie ou une teneur en eau plus élevée [Olivier1994] [Volhard1998] [Fontaine2004] [Gélard2005] [Jaquin2009c] [Mollion2009] [Pirat2012]. Cela est attribué à la diminution de la succion quand la teneur en eau augmente, phénomène bien étudié en mécanique des sols [Jaquin2012], mais également au fait que l'eau lubrifie les points de contact entre les grains de l'empilement : le coefficient de frottement interne du matériau diminue quand la teneur en eau augmente.

Heath et coll. ont étudié l'influence de la teneur en eau sur la résistance à la compression de 12 briques crues différentes prélevées dans différentes usines de briques cuites, avant l'étape de cuisson [Heath2009]. Ils mettent en évidence une relation du type $\boldsymbol{f_c = A.w^B}$, où $B < 0$ est à peu près constant (entre -0,32 et -0,47)

quel que soit le matériau. Le coefficient *A* représente la résistance à la compression pour 1% de teneur en eau. Si l'on normalise les résistances mesurées et que l'on trace f_c/A en fonction de *w*, toutes les briques suivent la même courbe de tendance (Illustration 38).

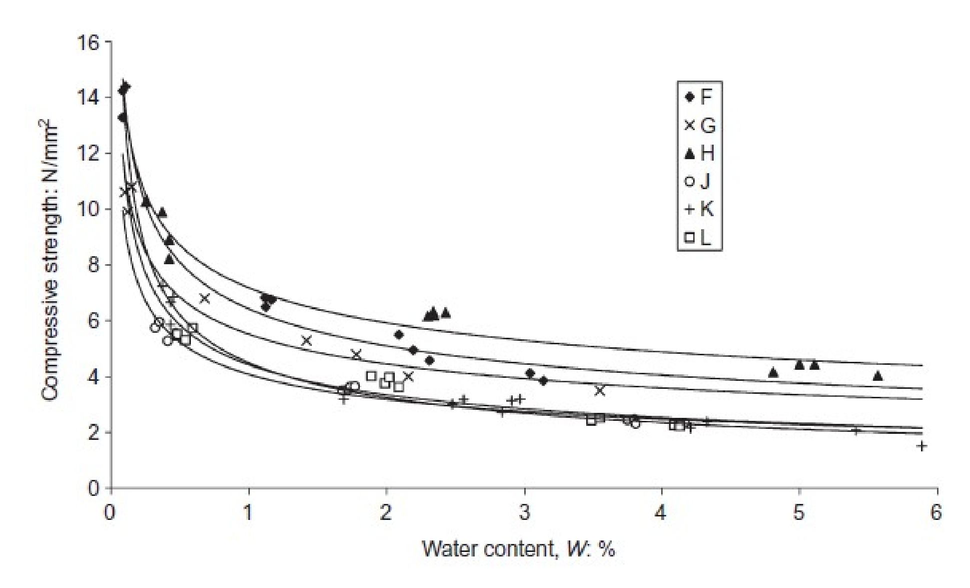


Illustration 38: Influence de la teneur en eau sur la résistance à la compression de briques crues [Heath2009].

Pirat et Filloux ont observé le même comportement en loi puissance dans le cas d'éprouvettes de pisé caractérisées en compression uniaxiale à différentes valeurs de teneurs en eau : $f_c = 1{,}99.w^{-0{,}59}$ [Pirat2012].

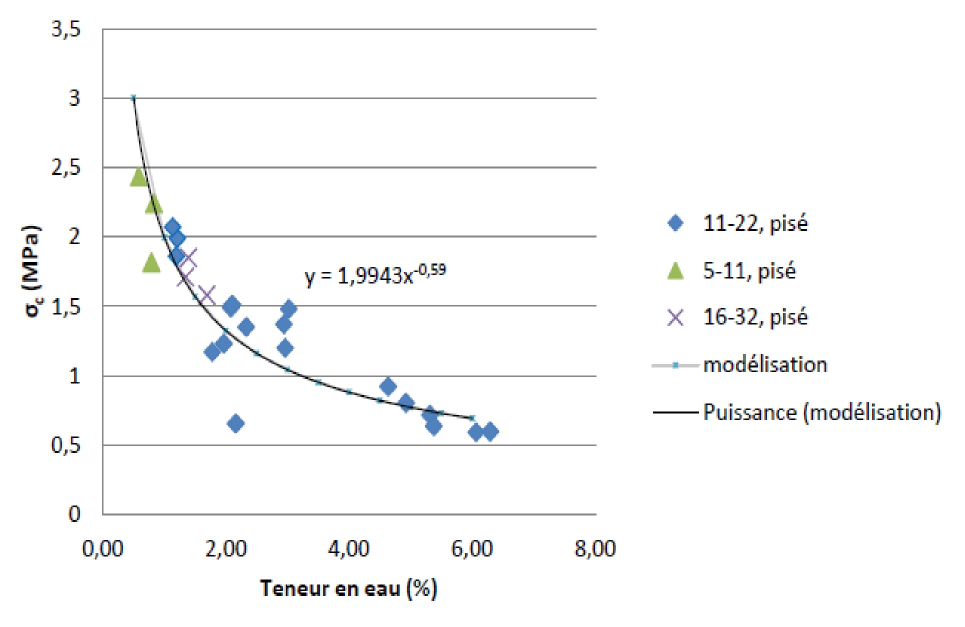


Illustration 39: Influence de la teneur en eau sur la résistance à la compressiondu pisé [Pirat2012].

La modélisation proposée en loi de puissance a une justification physique : pendant l'essai de compression uniaxiale, on peut considérer que le seul confinement vu par le matériau est celui résultant de la succion interne, et qu'il est de la forme : $\sigma'_3 = c.w^B$ d'après [VanGenuchten1980], où *c* est un coefficient dépendant de la taille des particules (il augmente si la taille des pores diminue, et donc si la teneur en argiles augmente). Par ailleurs la relation entre f_c et σ'_3 pour un sol compacté non saturé, dans lequel il n'y a pas de liaison chimique entre les particules, s'écrit : $f_c = 2.\sigma'_3 \sin\Phi/(1-\sin\Phi)$ où Φ est l'angle de frottement de la terre considérée [Heath2007]. On retrouve donc la relation proposée ci-dessus avec $A = 2.c.\sin\Phi/(1-\sin\Phi)$.

Cependant au vu de l'Illustration 40 qui montre l'évolution de la résistance en fonction de la teneur en eau pour plusieurs séries d'essais, par des auteurs différents, il semble difficile de généraliser la loi puissance proposée par Heath et coll.

La teneur en eau a une influence sur la succion donc sur les forces capillaires (hypothèse de Heath et coll.), mais également sur les frottements entre les grains de l'empilement. Elle modifie sans doute également l'intensité des liaisons physico-chimiques entre plaquettes argileuses. Une meilleure compréhension des mécanismes à l'origine de la cohésion de la terre, et de leurs influences respectives, est nécessaire pour aller plus loin.

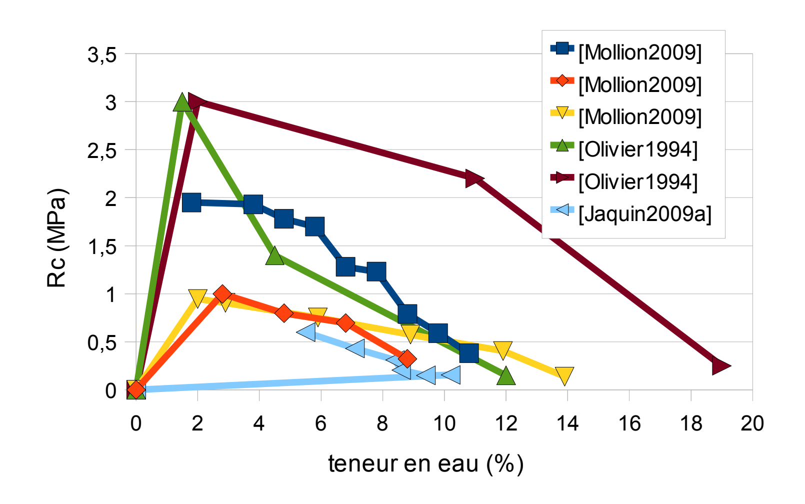


Illustration 40: Effet de la teneur en eau sur la résistance à la compression

4.1.6.2 Valeurs recensées

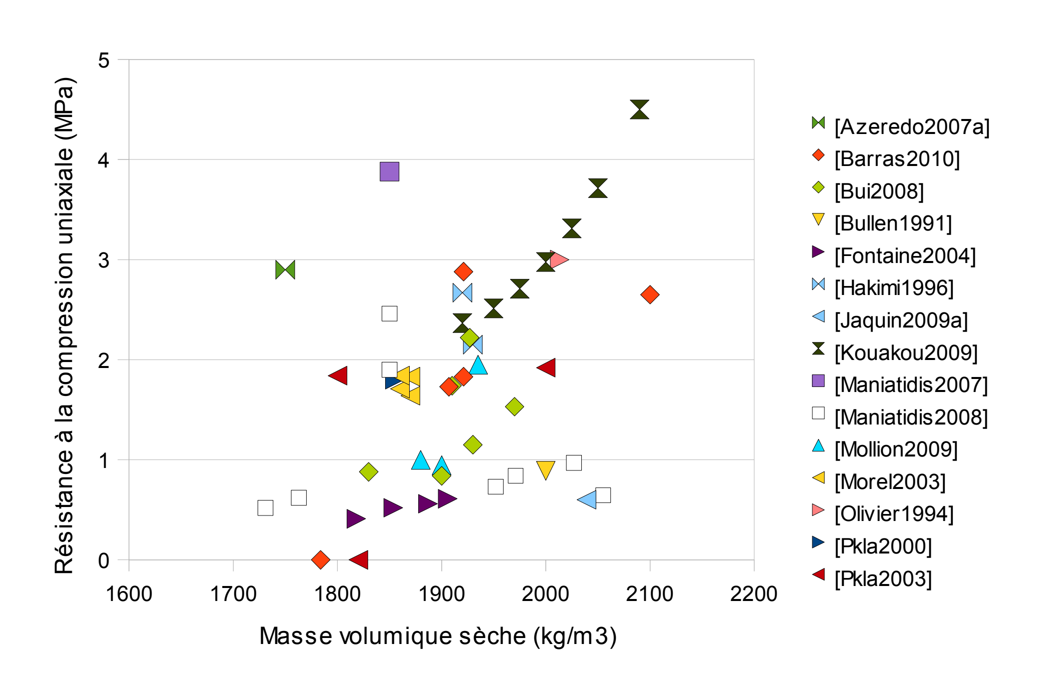


Illustration 41: Récapitulatif des valeurs de résistance à la compression mesurées dans la littérature pour la terre non stabilisée

Le Tableau 9 récapitule les différentes valeurs de résistance à la compression trouvées dans la littérature pour de la terre non stabilisée sous différentes formes (adobe, BTC, mortier, etc.). L'Illustration 41 montre ces différentes valeurs en fonction de la masse volumique des échantillons. Nous avons choisi de ne pas tenir compte des valeurs obtenues avec un élancement < 1 avec frettage, pour les raisons évoquées plus haut, sauf dans le cas où un coefficient correcteur adapté a été appliqué ([Hall2004], [Bullen1991]).

Les résistances à la compression mesurées vont de 0,4 à 4,5 MPa. Pour la terre compactée, les résistances recensées sont toutes en-dessous de 3 MPa, avec une valeur moyenne autour de 1,5 MPa.

Référence	Mise en œuvre	Type de terre	Commentaires	Élancement	w (%)	HR (%)	ρ sec (kg/m3)	f_c (MPa)
[Azeredo2007]	mortier	naturelle	prismes 4x4x8 cm	2			1750	2,9
[Barras2010]	compactée	naturelle	cylindres Ø15,2 H11,6	1,9			1921	1,83
[Bui2008]	pisé	naturelle	bloc 40x40x65 cm3, terre de Thiers	1,6	1,8-3,2		1900-1930	0,84-1,15
[Bui2008]	BTC	naturelle	bloc 9,5x14x29,4 cm3 sollicité dans la longueur	3,1	2,5-2,8		1830-1970	0,88-1,53
[Bui2008]	compactée	naturelle	cylindre Ø16cm H26,5cm	1,6	1,7-2,3		1910-1927	1,74-2,22
[Bullen1991]	compactée		cube 10cm	1*			2000	0,89
[Fontaine2004]	compactée	kaolinite + sable	cylindre Ø5cm H10cm	2	0,1-0,4		1818-1906	0,41-0,61
[Hakimi1996]	compactée	naturelle	cylindre Ø8cm H12cm	1,5	1,62		1920	2,67
[Hakimi1996]	BTC	naturelle	demi-blocs + joint de mortier 14,75x14x19,6 cm3	1,4	2,72		1930	2,15
[Hall2004a]	compactée	reconstituée	cube 10cm	1*		75	2020-2137	0,75-1,46
[Jaquin2009a]	compactée	naturelle	cylindre Ø10cm H20cm	2	5,5		2039	0,6
[Kouakou2009]	adobe	naturelle	bloc 31x15,2x7,3 cm3	2		60	1920-1975	2,37-2,71
[Kouakou2009]	adobe mécanisée	naturelle	bloc 7x6x14 cm3	2		60	2000-2090	2,98-4,5
[Maniatidis2007]	compactée	naturelle	cylindre Ø10cm H20cm	2	3,3		1850	3,88
[Maniatidis2008]	compactée	naturelle	cylindre Ø10cm H20cm	2			1850	2,46
[Maniatidis2008]	pisé	naturelle	cylindre Ø30cm H60cm	2			1850	1,9
[Maniatidis2008]	pisé	naturelle	bloc 30x30x60	2	5,1-7,5		1763-2027	0,62-0,97
[Maniatidis2008]	pisé	naturelle	colonnes de section 30x30cm et de hauteurs 1,8 à 3m	6-10	6-6,3		1731-2055	0,52-0,73
[Mollion2009]	compactée	naturelle	cylindres Ø16cm H32cm et Ø15cm H28cm	1,8-2	1,8-2,8		1880-1935	0,95-1,95
[Morel2003]	BTC	naturelle	flexion 3 points, calcul f_c par hypothèse d'arches	1,2-1,5			1860-1870	1,64-1,84
[Pirat2012]	pisé	naturelle + sable	cylindres Ø16cm H32cm, Ø11cm H22cm et Ø5cm H11cm	2	0,5-6,5		1970-2200	0,5-2,5
[Pkla2000]	BTC	naturelle	demi-blocs + joint de mortier 14,75x14x19,6 cm3	1,3			1855	1,8
[Pkla2003]	mortier	naturelle	cylindre Ø7cm H14cm, avec frettage	2*			1800-2000	1,84-1,92

Tableau 9: Valeurs de résistance en compression fiables relevées dans la littérature
*(* Un facteur de correction a été appliqué à la résistance mesurée pour tenir compte du faible élancement des éprouvettes)*

4.1.6.3 Normes

f_c (Mpa)	Réf.	Technique	Commentaire sur procédure d'essai
2	[Middleton1987] (Australie)		Valeur minimale devant être obtenue à l'aide de la méthode décrite dans l' "Appendix E", qui consiste à faire des essais de compression sur des éprouvettes cylindriques de 150mm de diamètre et 110 mm de haut ou des éprouvettes carrées de 150 mm de côté. Après 28 jours pour les terres non-stabilisées et 14 pour les terres stabilisées, l'échantillon est placé entre deux plaques dont celle du dessus est fixée par une rotule.
2	[SIA1994], [Walker2001] (Australie)	pisé, BTC	Pour des murs porteurs c'est la valeur minimum à obtenir lors d'un essai de compression sur le matériau sec. Surfaçage par une fine couche de plâtre dentaire ou mortier ciment-sable. Placé entre 2 plaques de contreplaqué 4 ou 6mm. 1-5mm/min. Appliquer les coef de Krefeld's pour corriger l'élancement.
1	[Walker2001] (Australie)	adobe	Surfaçage par une fine couche de plâtre dentaire ou mortier ciment-sable. Placé entre 2 plaques de contreplaqué 4 ou 6mm. 1-5mm/min. Appliquer les coef de Krefeld's pour corriger l'élancement.
1.2	[CYTED1995] (Espagne)		Valeur minimale devant être obtenue à l'essai de compression sur un cube de 10cm de côté, on considère que la résistance obtenue sur cet essai est égal à la résistance en compression d'un mur en pisé. On attend au moins 15 jours entre la réalisation des éprouvettes et l'essai
1.3	NZS 4298:1998 (Nouvelle Zélande)		C'est la valeur minimale acceptée pour un test en compression simple (cf. "Appendix A") sur un échantillon de 5 éprouvettes dont l'élancement est de 1. Pour d'autres élancements, on applique un coefficient correcteur (cf. table A1 de l' "Appendix A")
1	[Walker2005] (Royaume Uni)		Valeur de résistance caractéristique minimum, mesurée sur 5 cylindres d'élancement 2 et de diamètre 10 cm ou 15 cm. Surfaçage de moins de 5mm d'épaisseur avec du plâtre dentaire. Vitesse de déformation : 0,1% par minute. Calcul de la résistance caractéristique : $fc = fa - 1{,}65.\sigma$ où fa est la résistance moyenne et σ l'écart-type.
2	[NF XP P 13-901]	BTC	Résistance en compression sèche minimum pour des BTC de classe BTC 20. Essai sur 2 demi-blocs maçonnés (cf. 4.1.2.1) séchés à 40°C jusqu'à masse constante. 95% des blocs doivent avoir une résistance supérieure à cette valeur. Aucun résultat ne doit être inférieur à $0{,}8xf_c$.
1	[NF XP P 13-901]	BTC	Résistance en compression humide minimum pour des BTC de classe BTC 20. Essai sur 2 demi-blocs maçonnés (cf. 4.1.2.1) immergés 2h dans l'eau avant pose du mortier, puis conservés 48h dans un sac hermétique.
2,3 ou 4	[LehmbauRegeln] (Allemagne)	pisé	Essais de compression sur 3 cubes de section 20cm, séchés naturellement. Valeurs différentes selon la classe de résistance visée.
1	[LehmbauRegeln] (Allemagne)	torchis	Essais de compression sur 3 cubes de section 20cm, séchés naturellement.
2,5	[LehmbauRegeln] (Allemagne)	adobe, BTC	La plus petite résistance mesurée parmi 6 échantillons doit être au moins égale à 2MPa, la valeur moyenne à 2,5MPa. Essai RILEM de compression sur 2 demi-blocs maçonnés.
	[LehmbauRegeln] (Allemagne)	mortier	Mesure sur 3 prismes séchés à l'air selon DIN EN 1015-11
1,5	[LehmbauRegeln] (Allemagne)	enduit	Pour les enduits intérieurs destinés à recevoir des papiers peints. DIN EN 998-1.
1,2	NTE E.080 (Lima, Pérou)	adobe	Essais de compression sur 6 cubes complètement secs d'arête égale à la plus petite dimension de la brique. La valeur minimum acceptable est 1,2MPa. f0 = résistance à la compression minimum pour 80% des échantillons.
1	TS 2514 (Turquie)	adobe	Muret de adobe (terre + fibres végétales) et mortier de ciment d'épaisseur max 1,5cm (1 vol de ciment pour 3 vol de sable). Surfaces d'appui parallélisées avec une fine couche de mortier < 3mm. La moyenne des résistances mesurées ne doit pas être inférieure à 1MPa, et chaque valeur mesurée doit être supérieure) 0,8MPa.
2,5 à 6	Propositions de normes, Cameroun	BTC	Essai de compression sur BTC secs à plat (élancement <1). La résistance moyenne minimum acceptable dépend de la classe de BTC considérée (et donc son domaine d'application).

Tableau 10: Exigences normatives concernant la résistance à la compression. Les protocoles d'essais préconisés ne sont pas tous équivalents.

Les exigences normatives sont recensées dans le Tableau 10. Plusieurs normes concernant les blocs de terre comprimée imposent des essais avec un élancement inférieur ou égal à [Middleton1987] [CYTED1995] [NZS4298]. Elles ne mentionnent pas l'utilisation d'un système anti-frettage. Seules quelques normes imposent d'appliquer un facteur de correction ([NZS4298], Standards Australia Handbook 194, [Middleton1987]). Malheureusement, les facteurs de correction utilisés par ces normes (Tableau 11) sont issus de travaux sur briques de terre cuite (Krefeld's coefficients) et sont inappropriés pour le cas de briques en terre crue [Morel2007]. Heathcote et coll. en ont proposé d'autres adaptés aux BTC.

Les valeurs de résistance demandées par les normes ne sont donc pas à prendre comme des valeurs intrinsèques au matériau : elles permettent uniquement de comparer des performances dans des conditions d'essais données.

Élancement	**0,4**	**0,7**	**1**	**3**	**>=5**
Krefeld's coefficients [Middleton1987]	0,5	0,6	0,7	0,85	1
[Heathcote1992]	0,25	0,4	0,58	0,9	1

Tableau 11: Facteurs de correction à utiliser en fonction de l'élancement des éprouvettes

EN RESUME...

Dans l'état actuel des connaissances, il n'est pas possible de prédire la résistance à la compression d'une terre sans la mesurer expérimentalement. Connaître la densité, la teneur en eau ou en argile ne suffit pas. Beaucoup d'autres paramètres entrent en jeu dans les mécanismes de cohésion de la terre qui déterminent sa résistance. Le lien entre la microstructure de la terre et ses propriétés mécaniques macroscopiques est extrêmement complexe.

La résistance à la compression d'une terre mise en œuvre pour la construction peut varier entre 0,4 et 5 MPa. Pour le pisé, les valeurs sont plus resserrées : 0,4 à 3 MPa, la valeur la plus courante se situant autour de 1,5 MPa.

Les normes imposent souvent des protocoles d'essai qui ne permettent pas de mesurer la résistance intrinsèque au matériau : la mesure est en partie influencée par le dispositif d'essai. Cela est dû en partie à la transposition d'essais utilisés pour les bétons de ciment à des normes concernant la terre crue, alors que les propriétés mécaniques de ces deux matériaux sont complètement différentes.

Les paramètres qui améliorent la résistance à la compression sont :

- une densité élevée
- une teneur en eau faible
- une teneur en argile et silt élevée
- une teneur en montmorillonite élevée
- une bonne homogénéité
- des grains de petite taille

4.2 Résistance à la traction

La résistance à la traction de la terre est très faible, donc les ouvrages en terre sont généralement dimensionnés de manière à ce que le matériau ne subisse que des contraintes de compression. Elle est donc très rarement mesurée, par des essais indirects comme le fendage ou la flexion 3 points. Parfois elle est mesurée pour déterminer de manière indirecte la résistance à la compression, à partir d'un ratio plus ou moins fiable entre ces deux résistances. L'intérêt est qu'il est beaucoup plus simple de mettre en place sur le terrain, avec un matériel limité, des essais de fendage ou de flexion que des essais de compression.

4.2.1 Essai de fendage

Cet essai, aussi connu sous le nom d'essai brésilien, est très facile à mettre en œuvre. Il consiste à placer un cylindre ou un bloc entre 2 baguettes parallèles et à comprimer l'éprouvette entre ces baguettes. Cela génère des efforts de traction dans le plan entre les baguettes. Il s'agit d'un essai de traction indirect. L'Illustration 42 montre une éprouvette rompue juste après l'essai.

La contrainte de traction se déduit de la charge maximale de la façon suivante :

$$f_{tieb} = \frac{2.P}{\pi . e.l}$$ pour un cylindre,

$$f_{tieb} = 0{,}9 . \frac{2.P}{\pi . e.l}$$ pour un bloc.

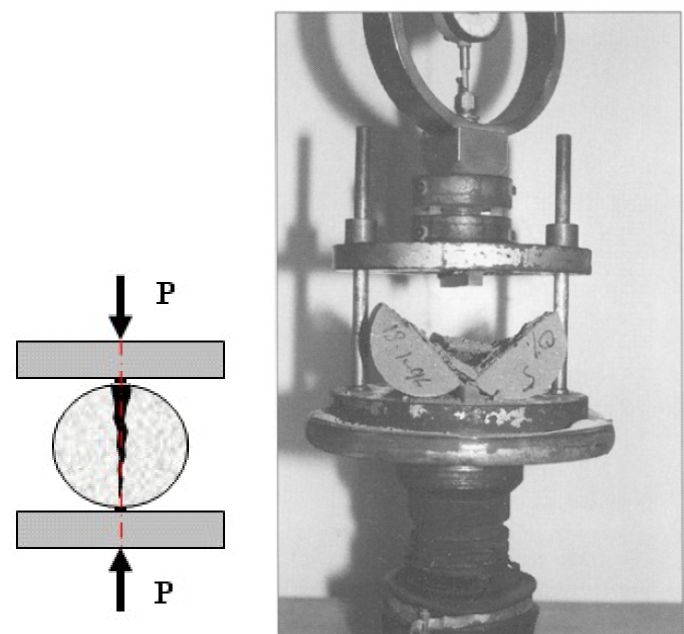


Illustration 42: Principe de l'essai de fendage [Hakimi1996]

On trouve peu de valeurs pour la terre non stabilisée dans la littérature. Elles sont recensées dans le Tableau 12 et représentées sur l'Illustration 43 en fonction de la masse volumique des échantillons. Les valeurs sont majoritairement comprises entre 0,1 et 0,3 MPa, pour des teneurs en eau correspondant à une hygrométrie ambiante.

Les paramètres influant sur la résistance à la compression influencent de manière similaire la résistance à la traction : une densité élevée, une teneur en argiles importante et une teneur en eau faible favorisent une résistance élevée.

<u>Ratio ft/fc</u> : P'kla mesure une résistance en traction 4 fois plus faible que la résistance en compression sur un mortier de terre sans ciment [Pkla2003]. Ce ratio est plus faible pour les adobe que pour les BTC, car d'après P'kla, elles contiennent plus d'argile et d'eau, donc plus de cohésion interne (d'où une meilleure résistance en traction relative). Hakimi mesure un ratio de l'ordre de 10 entre résistance à la compression et résistance à la traction, sur BTC [Hakimi1996].

Source	Commentaires	Type de matériau	ρ sèche (kg/m3)	w (%)	f_t (MPa)
[Bahar2004]	Fendage cylindre Ø10cm H10(?)cm	pisé	1794	sec	0,25
[Hakimi1996]	Fendage cylindre Ø8cm H12cm	BTC	1920	1,92	0,22
[Hakimi1996]	Fendage bloc 29,5x14x9,3 cm3	BTC	1930	1,95	0,15
[Hakimi1996]	Fendage Demi-bloc → 14,5x14x9,3 cm3	BTC	1930	1,95	0,17
[Jaquin2009a]	Fendage cylindre Ø5,5cm H2,2cm	pisé	2050	1,1-4,8	0,11-0,28
[Morel2003]	Flexion 3 points	BTC	1860		0,17
[Olivier1994]	Fendage bloc	BTC	1824-2013	'1-11	0,2-0,6
[Olivier1994]	Fendage	mortier			0,05
[Pirat2012]	Fendage cylindres Ø11cm H22cm	pisé	1970-2200	0,5-1	0,19
[Pkla2000]	Fendage bloc	BTC	1855		0,17
[Pkla2003]	Fendage cylindre Ø7cm H14cm	mortier	1820		0,56

Tableau 12: Valeurs de résistance en traction recensées

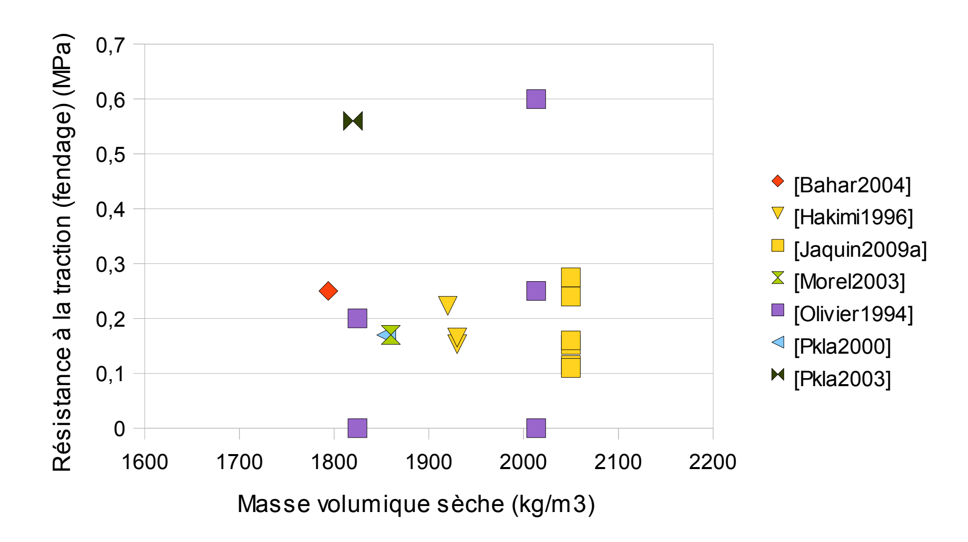


Illustration 43: Résistance à la traction en fonction de la densité

4.2.2 Essai de flexion 3 points

L'essai de flexion 3 points est également utilisé pour déterminer la résistance à la traction. Pour cela on utilise les hypothèses de Résistance des Matériaux : éprouvette assimilable à une poutre, principe de St Venant, élasticité linéaire. L'Illustration 44 illustre la simplification géométrique résultant de ces hypothèses. La résistance à la traction se calcule de la manière suivante :

$$f_t = \frac{3.P_{max}.L}{2.l.e^2}$$

où L est la distance entre appuis, e et l sont la hauteur et l'épaisseur de l'éprouvette.

En réalité, les hypothèses sont rarement respectées [Pkla2002] [Morel2003]. La résistance mesurée ne doit donc pas être considérée comme une résistance à la traction intrinsèque. Cet essai est très utilisé sur le terrain, mais on n'a pas relevé de valeur fiable dans la littérature scientifique concernant la terre non stabilisée.

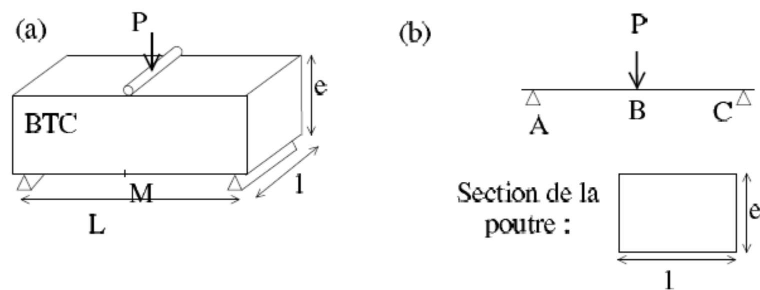


Illustration 44: Schéma de la modélisation de l'essai de flexion 3 points selon la RDM [Morel2003]

4.2.3 Normes

Il n'y a en général pas d'exigence réglementaire concernant la résistance à la traction de la terre, puisqu'on la considère trop faible pour être prise en compte dans les calculs de dimensionnement. Seule la Nouvelle Zélande impose que la plus faible des résistances à la flexion mesurées sur 5 échantillons soit supérieure à 0,25MPa (Tableau 13).

En l'absence d'essais, plusieurs normes comme par exemple la norme australienne, considèrent une résistance à la traction nulle pour la terre. En Nouvelle Zélande, la norme propose de prendre une valeur de 0,1 MPa pour la résistance caractéristique à la flexion en l'absence d'essai, ou de l'estimer à partir de la résistance caractéristique à la compression : $f_{fl} = f_c/10$ [Maniatidis2003].

f_c (Mpa)	Réf.	Technique	Commentaire
0,25	NZS 4298:1998	BTC	La plus faible résistance à la flexion mesurée sur 5 échantillons doit être > 0,25 MPa.
0,2	[Walker2001] (Australie)	adobe	Valeur **recommandée**. Essai de terrain pour estimer la résistance en compression de manière indirecte.
0,35	[Walker2001] (Australie)	BTC	Valeur **recommandée**.

Tableau 13: Exigences réglementaires concernant la résistance à la traction (flexion ou fendage)

EN RESUME...

La résistance à la traction, comme la résistance au cisaillement (dont on n'a trouvé aucune valeur dans la littérature scientifique) sont considérées comme de faible importance par rapport à la résistance à la compression dans le domaine de la construction car la terre y est sollicitée en compression.

Les rares mesures montrent que la terre a une résistance en traction de l'ordre de 0,1 à 0,5 MPa.

5 Propriétés thermiques

UNE PUBLICATION DE REFERENCE :
Thèse de Jean-Paul Laurent : **Contribution à la caractérisation thermique des milieux poreux granulaires : optimisation d'outils de mesure « in-situ » des paramètres thermiques, application à l'étude des propriétés thermiques du matériau terre**, 1986.

Les réglementations thermiques dans la construction sont de plus en plus exigeantes et imposent à toute nouvelle habitation de respecter un cahier des charges minimum de manière à limiter les consommations d'énergie pendant la phase d'utilisation du bâtiment. Cela passe d'abord par une bonne isolation pour limiter les déperditions d'énergie et par une conception qui tire profit de l'inertie thermique des matériaux.

Les maisons en terre traditionnelles possèdent une bonne inertie thermique car leurs murs sont épais et denses. Il a été montré par plusieurs études in situ que le confort naturel d'été y est meilleur que dans des maisons plus modernes qui nécessitent une climatisation pour atteindre les mêmes températures intérieures [Ip2009] [Martin2010].

Dans cette partie, on passe en revue les propriétés thermiques intrinsèques du matériau terre : capacité thermique, conductivité, diffusivité, effusivité.

5.1 Inertie thermique

L'inertie est la capacité à stocker de la chaleur et à la restituer lentement. Elle permet de déphaser les variations de températures à l'intérieur de la maison par rapport à l'extérieur et d'amortir les variations de température. Ainsi par exemple, les murs exposés au soleil emmagasinent de la chaleur pendant la journée et la restituent doucement à l'intérieur de la maison en fin d'après-midi. Il y a un décalage temporel entre le stockage et la restitution, et un amortissement des amplitudes de variation de températures. Elle dépend avant tout de la **capacité thermique massique** des matériaux : plus elle est élevée, plus le matériau apporte de l'inertie au bâtiment. Un autre phénomène peut contribuer à l'inertie thermique d'un mur : l'**inertie latente** provoquée par l'évaporation et la condensation de l'eau dans le mur. Cette propriété spécifique aux matériaux poreux hygroscopiques comme la terre en font des matériaux à changement de phase naturels.

5.1.1 Capacité thermique (ou chaleur spécifique)

5.1.1.1 Description

La capacité thermique volumique *C*, en J/m³.K, indique la quantité de chaleur à fournir à 1 m³ du matériau pour élever sa température de 1°K. Elle est reliée à la capacité thermique massique *c,* en J/kg.K, par la relation suivante :

$C = c.\rho$ où ρ est la masse volumique du matériau.

La capacité thermique peut se mesurer par calorimétrie : cela consiste à imposer une variation d'énergie à un échantillon et à mesurer sa température, ou l'inverse : imposer à l'échantillon une augmentation de température et mesurer la variation d'énergie.

A volume constant, l'énergie interne du système s'écrit :

$dU = C_v.dT$ avec C_v : capacité thermique à volume constant.

A pression constante, l'enthalpie du système s'écrit :

$dH = C_p.dT$ avec C_p : capacité thermique à pression constante.

Pour un solide, on considère que $C_v = C_p$.

La capacité thermique *C* est une grandeur extensive, donc elle peut s'exprimer en fonction des capacités thermiques des constituants du milieu étudié :

$C = \sum u_i.C_i.$ où u_i est la teneur volumique du constituant i.

Dans un environnement ambiant, la terre, en tant que matériau poreux, est constituée de 3 phases : solide, liquide (eau adsorbée, ponts capillaires) et gazeuse. La capacité thermique de l'air est très faible devant celle de l'eau (1,2 kJ/m³.K à 20°C, 1 bar contre 4180 kJ/m³.K pour l'eau). On peut donc négliger la contribution de l'air, ce qui revient à dire que **la capacité thermique massique est indépendante de la (macro-)porosité de l'échantillon**. Ce n'est bien sûr pas le cas de la capacité thermique volumique qui dépend de la masse volumique totale. La micro-porosité quant à elle influence la teneur en eau du mur, ce qui modifie légèrement la capacité thermique du mur.

5.1.1.2 Valeurs recensées

Les seules données expérimentales vraiment exploitables (connaissance des constituants et de la teneur en eau) sont celles de JP Laurent à ce jour [Laurent1986]. Il a déterminé la capacité thermique massique de 11 terres différentes (terres à pisé, terres africaines latéritiques, terre à torchis). Il trouve une valeur constante de **830 J/kg.K** à 20°C sur des terres sèches, et donne la relation suivante en fonction de la température exprimée en °C :

$$c_{terre} = 771 + 1{,}305.T + 1{,}023.10^{-3}.T^2 \text{ (J/kg.K)}$$

Il a fait également déterminer la capacité thermique de la paille (1600 J/kg.K à 30°C) :

$$c_{paille} = 1360 + 7{,}59.T + 5{,}467.10^{-3}.T^2 \text{ (J/kg.K)}$$

Pour un composite terre-paille on peut déterminer la capacité thermique de la manière suivante :

$c = (1-x).c_{terre} + x.c_{paille}$ où x est la teneur massique en paille.

A l'état humide on calcule $C(\theta)$ de la manière suivante :

$C(\theta) = C_{sec} + \theta.C_{eau}$ où θ est la teneur en eau volumique et $C_{eau} = 4{,}18.10^6$ J/m³.K.

On dispose de très peu de valeurs mesurées sur la terre crue non stabilisée dans la littérature :

- JP Laurent a déterminé une capacité thermique de 1740 kJ/m3.K sur des murs en bauge de 1660 kg/m3 avec une teneur en eau de 1,17% massique, ce qui correspond à une capacité thermique massique sèche de la bauge de **999 J/kg.K**. Le mur contient sans doute de la paille [Laurent1984].
- Goodhew et al. utilisent la technique du fil chaud pour mesurer les propriétés thermiques de la terre (conductivité, diffusivité, capacité thermique) [Goodhew2004]. Ils ont mesuré des capacités thermiques massiques de **630 à 950 J/kg.K** sur 3 murs en bauge différents, à température et hygrométrie non maîtrisées. La teneur en eau n'est pas donnée, et les constituants ne sont pas connus (paille?) [Goodhew2000].
- Les mêmes auteurs mesurent une capacité thermique de **750 J/kg.K** sur des briques en adobe [Goodhew2005].
- Hutcheon donne une valeur de **804 J/kg.K** pour des blocs comprimés secs [Hutcheon1949].

A titre indicatif, voici quelques valeurs de capacité thermique pour de la terre crue stabilisée :

- Florence Collet a mesuré une capacité thermique de 780 J/kg.K pour de la bauge sèche contenant de la paille et du ciment, à partir d'une mesure de conductivité au fil chaud et d'une mesure de diffusivité par une sonde anneau, en régime transitoire [Collet2004].
- Kafesçioglu a mesuré une capacité thermique de 1254 J/kg.K pour une adobe stabilisée avec 10% de gypse [Kafesçioglu1987].
- Miriel a mesuré une capacité thermique de 687 J/kg.K pour de la bauge stabilisée avec 4% de chaux et de la paille [Miriel1996].

Les valeurs couramment admises pour la chaleur spécifique massique de la terre sont 836 J/kg.K d'après [Hill1993] et le MOPT [Delgado2006], et plus couramment 1000 J/kg.K [SIA1994] [Wessling1974] [Volhard1998] [NF EN 1745].

5.1.2 Inertie latente

La terre n'est jamais complètement sèche : sa structure poreuse et son affinité physico-chimique avec l'eau font que la terre contient toujours un faible pourcentage massique d'eau sous forme liquide. Cette eau se trouve adsorbée sur les parois des pores et sous forme de ménisques dans les porosités les plus fines.

En fonction des conditions extérieures, cette eau change d'état : elle s'évapore ou se condense au gré des fluctuations thermiques et hygrométriques ambiantes. Or le passage de l'état liquide à l'état gazeux absorbe de l'énergie, et le passage inverse libère la même quantité d'énergie sous forme de chaleur. Ces échanges sont favorables au confort intérieur : en été, les conditions atmosphériques extérieures provoquent l'évaporation d'une partie de l'eau contenue dans la terre pour aller vers des conditions d'équilibre, et cette évaporation consomme des calories ce qui tend à diminuer localement la température. Inversement, quand la température extérieure devient plus fraîche la pression de vapeur saturante diminue, entraînant de la condensation dans le mur en terre. Ce changement de phase libère des calories, réchauffant localement l'atmosphère.

Kimura a fait des mesures sur un bâtiment recouvert d'un enduit en terre, et a montré que le refroidissement dû à l'évaporation de l'eau est remarquable [Kimura1988]. Pour donner un ordre de grandeur, la chaleur latente de vaporisation de l'eau étant de l'ordre de 2400 kJ/kg, un mur en pisé d'épaisseur 50cm dont la teneur en eau varie de 1% en fonction des conditions extérieures dégage ou absorbe 23 MJ/m².

Ce phénomène ne semble donc pas négligeable. Les mesures d'absorption d'eau présentées sur l'Illustration 16 du paragraphe 3.1.2. montrent que la terre est capable d'échanger des quantités d'eau bien plus importantes que d'autres matériaux de construction comme le plâtre ou le ciment. Elle bénéficie donc d'une inertie latente plus importante.

Nous n'avons pas trouvé d'article qui quantifie ce phénomène de manière plus rigoureuse.

EN RESUME...

Une inertie thermique élevée signifie d'un mur a une forte capacité de stockage de la chaleur (donc une capacité thermique élevée), et qu'il permet de réduire les amplitudes de température dans une maison.

La capacité thermique massique *c* s'exprime en J/kg.K ; la capacité thermique volumique *C* en J/m^3.K. La relation entre les deux : *C* (J/m^{3}K) = $c.\rho$, où ρ est la masse volumique de la terre.

La capacité thermique de la terre crue varie de **600 à 1000 J/kg.K** avec une valeur moyenne de **800 J/kg.K** à 20°C. Cette valeur évolue avec la température. On peut utiliser la relation proposée par Laurent :

$$c_{terre} = 771 + 1{,}305.T + 1{,}023.10^{-3}.T^2 \text{ avec T en °C.}$$

Pour un composite terre-paille, la capacité thermique suit une loi des mélanges :

$$c = (1-x).c_{terre} + x.c_{paille} \quad \text{où x est la teneur en paille.}$$

De la même façon, la capacité thermique de la terre dépend de son humidité suivant une relation linéaire :

$$C(\theta) = C_{sec} + \theta.C_{eau} \quad \text{avec } \theta \text{ : teneur en eau volumique ; } C_{eau} = 4{,}18.10^6 \text{ J/m}^3\text{.K.}$$

A cette capacité thermique intrinsèque au matériau s'ajoute une contribution liée au changement de phase de l'eau contenue dans le matériau, dont l'évaporation provoque un rafraîchissement et la condensation un réchauffement. L'énergie échangée correspond à la chaleur latente de vaporisation de l'eau, qui est d'environ 2400 kJ/kg.

5.2 Conductivité thermique

5.2.1 Description

L'isolation thermique d'un bâtiment dépend de la **conductivité thermique** des matériaux utilisés et de leur épaisseur. Ces deux paramètres permettent de calculer la résistance thermique d'un mur : R = e/λ, ou son inverse : le coefficient de transfert thermique U. Une bonne isolation se traduit par une résistance thermique élevée ou un transfert thermique faible.

La conductivité thermique λ indique la quantité de chaleur (en W) qui traverse par m² de surface 1 mètre d'épaisseur de ce matériau pour 1°K d'écart de température entre la face extérieure et la face intérieure. Elle s'exprime en W/m.K. Plus λ est faible, plus le matériau est isolant. Sont considérés comme isolants les matériaux avec λ < 0.065 W/m.K.

La terre étant un matériau poreux insaturé contenant une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse, le transfert de chaleur est lié à plusieurs mécanismes : conduction dans les phases solides, liquides et gazeuses, convection, rayonnement, évaporation / condensation. Définir la conductivité dans un tel matériau est donc complexe. On appelle conductivité apparente la valeur de conductivité accessible par la mesure, qui résulte de la combinaison de tous les mécanismes situés plus haut. La conductivité équivalente est la valeur de conductivité d'un matériau homogène équivalent au matériau considéré, c'est-à-dire qui aurait le même comportement thermique macroscopique.

On distingue deux grandes familles de techniques de mesure expérimentales :

- **les mesures en régime transitoire**, rapides et qui ne perturbent pas trop le milieu à caractériser. L'élévation de température est faible, locale, et on peut supposer qu'elle ne fait pas intervenir de phénomènes d'évaporation ou condensation. Elles permettent donc de caractériser le matériau dans n'importe quelle condition hydrique.

- **les mesures en régime stationnaire.** La technique de référence imposée par les normes est la technique de la plaque chaude gardée, où l'échantillon est placé entre une plaque chaude et une plaque froide [NF EN 12667, NF EN 12664]. Le flux thermique à travers l'échantillon est mesuré au bout de plusieurs jours une fois que l'équilibre est atteint. Lorsque l'échantillon n'est pas complètement sec, des transferts de masse interviennent. La norme ISO 10051:1996 donne un facteur de correction pour en tenir compte.

Dans sa thèse, Jean-Paul Laurent a caractérisé 7 terres à pisé différentes du Dauphiné, 3 terres africaines latéritiques et une terre à torchis mélangée à de la paille [Laurent1986] [Laurent1987]. Il a développé plusieurs sondes à chocs thermiques lui permettant de faire des mesures en régime transitoire, à plusieurs teneurs en eau. Il montre que la **porosité** est un paramètre de premier ordre pour la conductivité de la terre. Il propose une loi de Kersten valable pour toutes les terres qu'il a étudiées, dont la densité de la phase solide est de l'ordre de 2,65 :

$$\lambda = 0{,}103 \, . \, 10^{0{,}517 d}$$

où d est la densité sèche de la terre. Les résultats expérimentaux qu'il a obtenus sont dispersés autour de cette droite, à ± 0,2 W/mK (écart maximal, et non pas écart-type). Cette relation est valable pour les terres à pisé mais aussi pour les mélanges terre-paille.

Si la densité de la terre, ou plus directement sa porosité, est un facteur très influent sur la conductivité thermique, il n'est pas déterminant : Hall observe qu'une des terres qu'il étudie, de faible densité, a une conductivité plus élevée qu'une autre terre plus dense. Le facteur qui influence directement la conductivité semble être la **densité des contacts au sein du matériau**, qui déterminent les chemins possibles pour le flux de chaleur [Laurent1987] [Hall2009b].

L'humidité est un autre paramètre d'influence notable sur la conductivité. Plusieurs auteurs proposent une relation linéaire entre la conductivité thermique de la terre et sa teneur en eau, aux faibles teneurs en eau :

- Hutcheon en 1949 remarque une relation à peu près linéaire entre la conductivité et la teneur en eau de la terre. Il reste toutefois prudent car la technique de la plaque chaude gardée qu'il utilise induit des transferts de masse (évaporation / condensation) qui rendent la mesure incertaine en conditions humides [Hutcheon1949].

- JP Laurent a mesuré la conductivité en fonction de la teneur en eau de 7 terres différentes. Il propose une relation : **$\lambda(w) = \lambda_{sec}.(1 + K.w)$** pour 0 < w < 4%, où K est un facteur dépendant de la terre considérée (K varie entre 0,085 et 0,19 pour les terres étudiées). On s'éloigne de la linéarité pour des teneurs plus élevées, et le comportement dépend de chaque matériau. Actuellement on n'est pas capable de prédire la valeur du coefficient K, qui dépend sans doute du réseau poreux [Laurent1987].
- F Collet propose la relation : $\lambda(w) = 0,4504 + 0,0325.w$ avec $\lambda_{sec} = 0,45$ pour de la bauge stabilisée au ciment [Collet2004].
- M Hall mesure la conductivité pour 3 mélanges différents de terres reconstituées et stabilisées au ciment, à partir des mêmes constituants, à plusieurs degrés de saturation compris entre 0 et 0,6. Il utilise la technique de la plaque chaude gardée. Il observe une évolution linéaire de la conductivité en fonction du degré de saturation pour chaque terre, avec une pente à chaque fois différente [Hall2009b].

5.2.2 Valeurs recensées

Le Tableau 14 recense toutes les valeurs de conductivité trouvées pour de la terre crue non stabilisée, avec des techniques de mesure différentes. Les valeurs de conductivité trouvées pour des terres ayant une faible teneur en eau sont présentées sur l'Illustration 45 en fonction de la masse volumique sèche. Le faisceau rose pâle, centré autour de la relation *λ-d* proposée, représente l'étendue des données expérimentales de JP Laurent pour des terres sèches (w = 0%). Les autres données sont se trouvent soit dans ce faisceau, soit en-dessous, à l'exception d'une mesure de Laurent faite sur un bloc BTC dont on ne connaît ni la composition ni la teneur en eau.

Pour des terres plus humides, les résultats sont présentés sur l'Illustration 46. Les résultats de Laurent (ici pour une teneur en eau de 4%) sont conservatifs par rapport aux autres résultats de la littérature. Attention, les résultats présentés ne sont pas tous obtenus à même teneur en eau, comme l'indique le Tableau 14.

L'Illustration 47, tirée d'un rapport d'essais du CSTB, recense des mesures faites par le CSTB sur des matériaux de construction très différents, et présente les conductivités thermiques en fonction des masses volumiques [CSTB2007]. Les mesures de conductivités faites sur la terre sont cohérentes avec le faisceau de données correspondant à des matériaux de 500 à 2200 kg/m³.

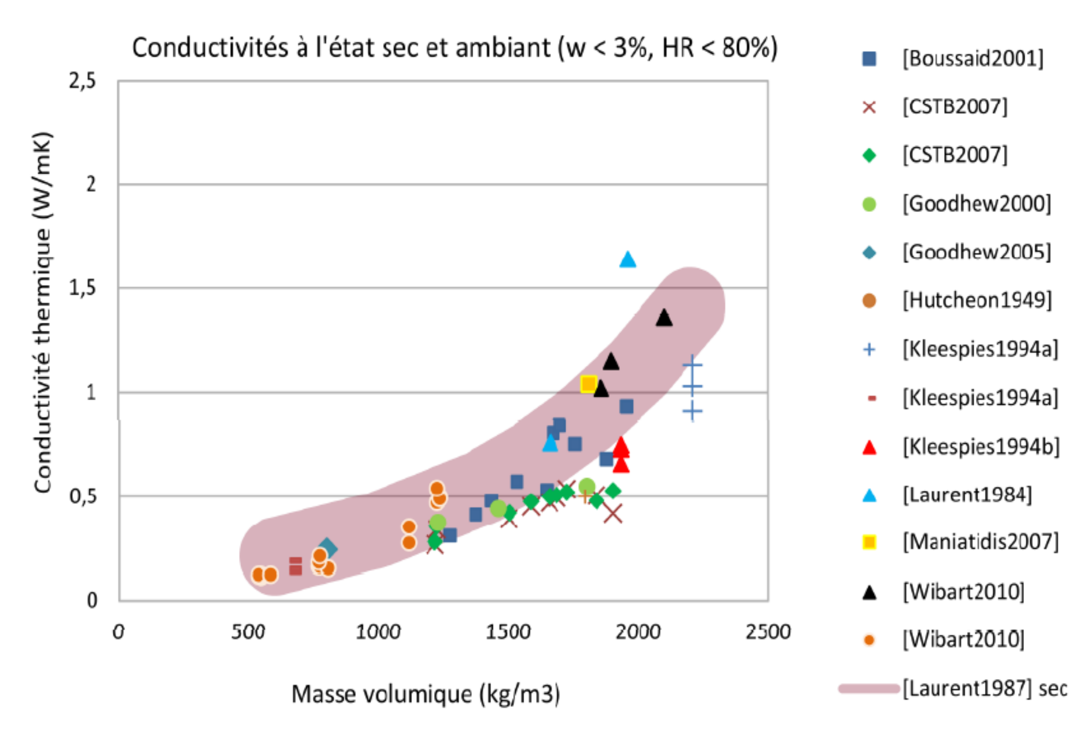


Illustration 45: Valeurs de conductivité de la terre crue non stabilisée pour de faibles teneurs en eau (w < 3% ou HR < 80%)

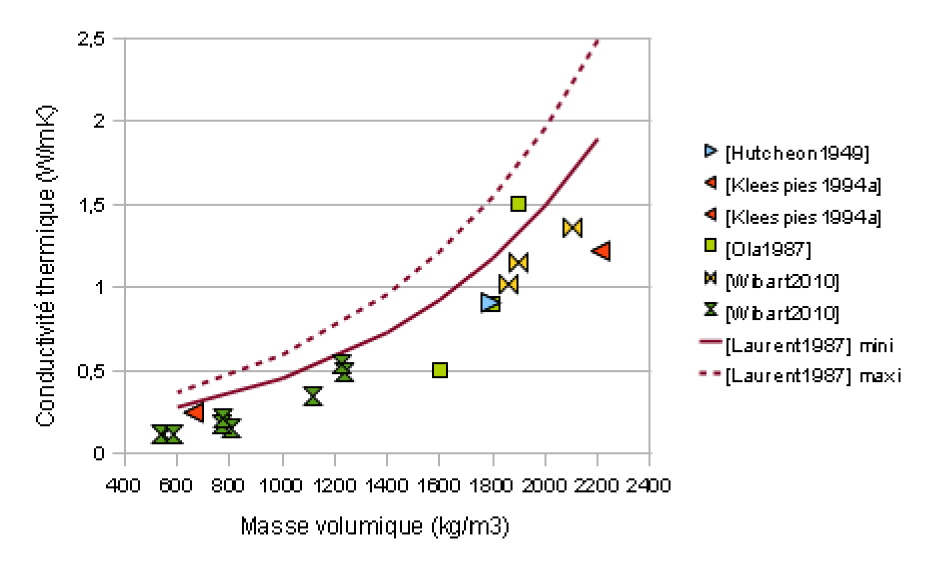


Illustration 46: Valeurs de conductivité de la terre crue non stabilisée humide (w > 3% ou HR > 80%)

"[Laurent1987] mini" et "[Laurent1987] maxi" correspondent aux courbes moyennes obtenues avec une teneur en eau de ***4%****, pour respectivement la terre la moins sensible et la terre la plus sensible à l'eau parmi celles étudiées par [Laurent1987].*

Référence	Terre	Régime	Technique	Teneur en eau	T (°C)	ρ sèche (kg/m3)	λ (W/mK)
[Boussaid2001]	pisé	stationnaire	méthode des boîtes	sec	19-21	1276-1879	0,3-0,93
[CSTB2007]	torchis	stationnaire	méthode fluxmétrique	sec (70°C)	23	1217-1724	0,26-0,54
[CSTB2007]	pisé	stationnaire	méthode fluxmétrique	sec (70°C)	23	1903	0,42
[CSTB2007]	enduit	stationnaire	méthode fluxmétrique	sec (70°C)	23	1223-1838	0,34-0,51
[CSTB2007]	torchis	stationnaire	méthode fluxmétrique	0,63-2,57%	23	1217-1724	0,28-0,52
[CSTB2007]	pisé	stationnaire	méthode fluxmétrique	1,40%	23	1903	0,53
[CSTB2007]	enduit	stationnaire	méthode fluxmétrique	0,6-1,17%	23	1223-1838	0,35-0,51
[Goodhew2000]	bauge	transitoire	fil chaud	ambiante	ambiante	1230-1800	0,37-0,55
[Goodhew2005]	adobe	transitoire	fil chaud	ambiante	ambiante	800	0,24
[Kleespies1994a]	pisé	stationnaire	plaque chaude	sec → HR=90%	?	2210	0,91-1,22
[Kleespies1994a]	torchis	stationnaire	plaque chaude	sec → HR=90%	?	660	0,14-0,25
[Kleespies1994a]	adobe	stationnaire	plaque chaude	sec → HR=90%	?	1933	0,66-0,75
[Hutcheon1949]	pisé	stationnaire	plaque chaude	sec ou 5%	?	1794	0,5-0,91
[Laurent1984]	bauge	transitoire	sonde tritige	1,17%	20	1660	0,76
[Laurent1984]	BTC	transitoire	sonde tritige	?	24	1960	1,64
[Laurent1987]	pisé	transitoire	sonde monotige	sec	20	1600-2200	0,69-1,41
[Laurent1987]	torchis	transitoire	sonde monotige	sec	20	600-1400	0,21-0,55
[Maniatidis2007]	pisé	stationnaire	plaque chaude	?	?	1810	1,04
[Ola1987]	BTC	stationnaire	disque de Lee	?	?	1600-1900	0,5-1,5
[Wibart2010]	compactée	transitoire	fil chaud	2,15-2,4%	20	1857-2100	1,02-1,36
[Wibart2010]	terre-chanvre	transitoire	fil chaud	0,00%	20	537-1236	0,11-0,5
[Wibart2010]	terre-chanvre	transitoire	fil chaud	0,45-2,53%	20	537-1236	0,12-0,54

Tableau 14: Valeurs de conductivité recensées

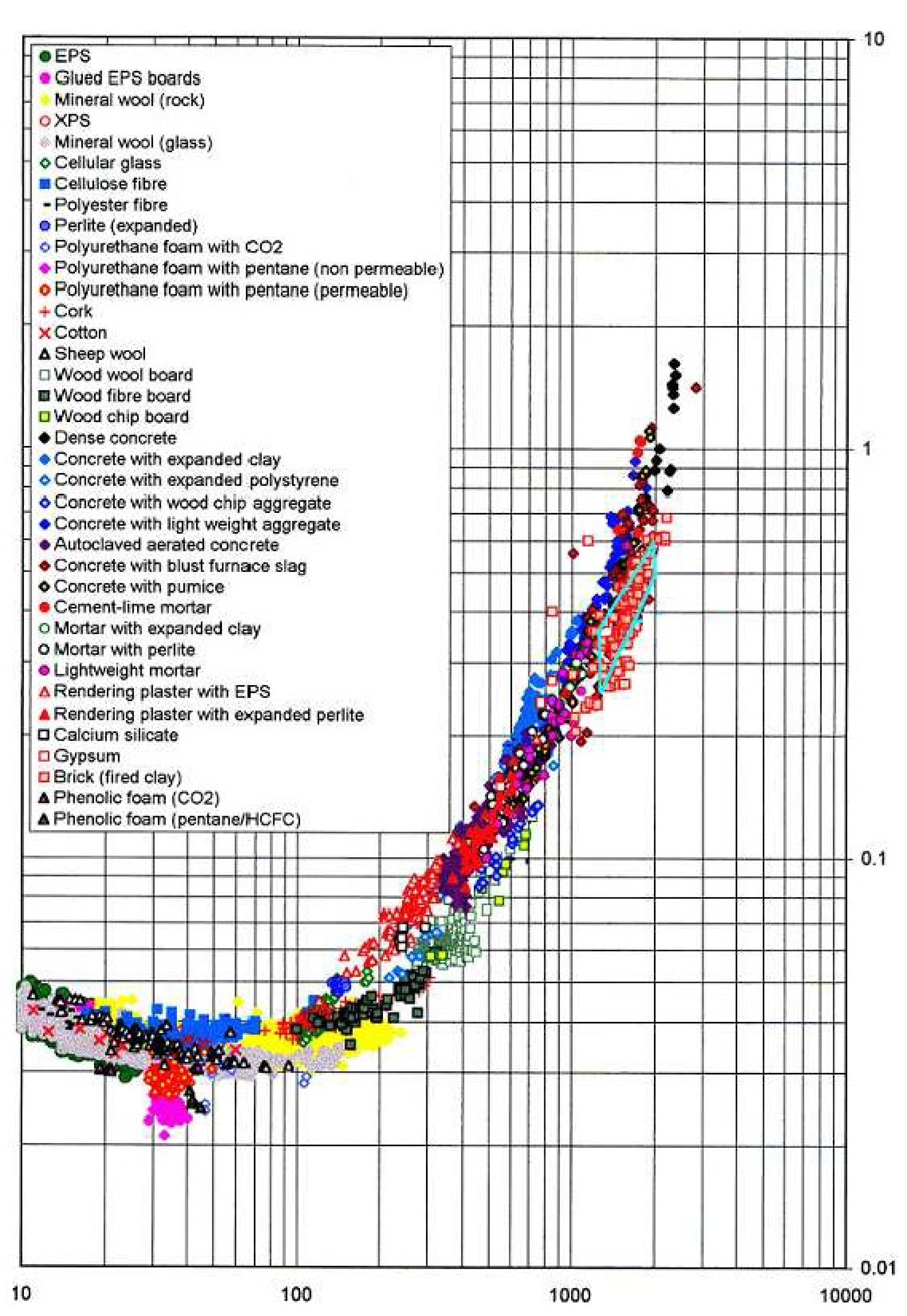


Illustration 47: Conductivités thermiques (W/m.K) des matériaux de construction en fonction de leur masse volumique (kg/m^3) [CSTB2007]

EN RESUME...

La conductivité thermique de la terre sèche dépend en premier lieu de sa masse volumique et sa porosité. Elle est de l'ordre de 1,3 W/(m.K) pour des terres très denses (2200 kg/m3), et peut descendre à 0,10 W/(m.K) pour des mélanges terre-chanvre ou terre-paille de 500 kg/m3. Des valeurs moyennes ainsi que des fourchettes de valeurs sont données dans le Tableau 15 pour plusieurs masses volumiques.

La conductivité augmente avec la teneur en eau. Pour un pisé de 1800 kg/m3, elle peut passer de 0,8 à 1,0 W/(m.K) si la teneur en eau passe de 0 à 2%. Pour une même différence de teneur en eau, la variation de conductivité est plus ou moins marquée en fonction de chaque terre : elles n'ont pas toutes la même sensibilité "thermique" à l'eau.

La terre seule n'est pas un bon isolant, mais mélangée à des fibres végétales et en épaisseur suffisante, elle peut être utilisée pour l'isolation d'un bâtiment.

ρ sèche (kg/m3)	**λ moy (W/mK)**	**λ (W/mK)**
500	0,12	0,10-0,15
800	0,20	0,15-0,25
1000	0,25	0,20-0,30
1400	0,45	0,30-0,50
1600	0,60	0,50-0,70
1800	0,80	0,50-1,00
2000	1,00	0,70-1,40
2200	1,30	0,80-1,70

Tableau 15: Valeurs moyennes de conductivité pour plusieurs masses volumiques de terres

5.3 Autres propriétés de transfert thermique

5.3.1 Diffusivité

La diffusivité thermique a exprime la profondeur à laquelle la chaleur a un effet après une période de temps donnée. Elle s'exprime en m²/s. Cette valeur est intrinsèque au matériau et exprime sa capacité à transmettre une variation de température. La température d'un intérieur s'élève d'autant plus rapidement que la chaleur extérieure peut l'atteindre, donc que la conductivité de la paroi est élevée et que sa capacité thermique est faible.

La diffusivité dépend de la capacité thermique et de la conductivité selon la relation :

$$a=\lambda/(\rho.c)$$

où λ est la conductivité thermique et $\rho.c$ la capacité thermique volumique.

Elle se mesure en régime transitoire grâce à des sondes bitige ou tritige [Laurent1984] [Laurent1987], par la méthode du fil chaud à condition d'appliquer une méthode de traitement rigoureuse pour identifier λ, a et *C* [Goodhew2004] ou avec la sonde anneau d'un CT-mètre [Collet2004].

Le Tableau 16 recense toutes les valeurs trouvées de diffusivité obtenues expérimentalement sur de la terre crue. Ces valeurs sont peu nombreuses. La diffusivité varie de **3.10^{-7} à 6.10^{-7} m²/s**.

Référence	Terre	ρ sec (kg/m3)	T (°C)	teneur en eau (%)	λ (W/mK)	C (kJ/m3K)	c (J/kgK)	a (m²/s)	Technique
[Goodhew2000]	bauge	1230	ambiante	ambiante	0,37	1169	950	3,2E-7	fil chaud
[Goodhew2000]	bauge	1460	ambiante	ambiante	0,44	1212	830	3,7E-7	fil chaud
[Goodhew2000]	bauge	1800	ambiante	ambiante	0,55	1134	630	4,9E-7	fil chaud
[Goodhew2005]	adobe	800	ambiante	?	0,24	650	750	3,8E-7	fil chaud
[Laurent1984]	BTC	1960	24	?	1,64	300	153 (?)	5,7E-7	sonde tritige
[Laurent1984]	bauge	1660	20	1,17	0,76	1740	1048	4,6E-7	sonde tritige
[Collet2006]	bauge + ciment	1550		0	0,45	1170	780	3,9E-7	sonde anneau

Tableau 16: Valeurs de diffusivité mesurées expérimentalement

5.3.2 Effusivité

L'effusivité thermique *b* s'exprime en J/m².K.s$^{1/2}$. Elle représente la capacité d'un matériau à échanger de l'énergie avec son environnement. Un matériau absorbe d'autant plus de puissance que sa conductivité est élevée, par ailleurs il absorbe d'autant plus facilement de puissance que sa température s'élève relativement peu, c'est-à-dire que sa chaleur volumique est élevée. L'effusivité b évolue donc dans le même sens que la capacité thermique.

À la différence de la diffusivité thermique qui décrit la rapidité d'un déplacement des calories à travers la masse d'un matériau, l'effusivité décrit la rapidité avec laquelle un matériau absorbe les calories. Plus l'effusivité est élevée, plus le matériau absorbe d'énergie sans se réchauffer notablement. Au contraire, plus elle est faible, plus vite le matériau se réchauffe. Un matériau effusif est donc réducteur d'oscillation de température.

L'effusivité dépend de la capacité thermique et de la conductivité selon la relation :

$$b = \sqrt{\lambda.\rho.C} \quad .$$

Elle se mesure notamment par la méthode du plan chaud [TI r2850].

Aucune donnée expérimentale n'a été trouvée dans la littérature.

6 Durabilité

UNE PUBLICATION DE REFERENCE :
Thèse de Kevan Heathcote : **An investigation into the erodibility of earth wall units**, 2002.

La question de la durabilité de la terre est complexe puisqu'elle fait intervenir à la fois les propriétés du matériau et les conditions extérieures. Si la terre semble peu résistante aux agressions extérieures par rapport à d'autres matériaux de construction, il existe pourtant de nombreux exemples de bâtiments construits en terre crue il y a plusieurs siècles encore utilisés aujourd'hui. Le Temple Hotyuji au Japon construit il y a plus de 1300 ans en est un bon exemple !

La durabilité d'un mur en terre est difficile à appréhender puisqu'elle dépend beaucoup des conditions d'exposition (choix architecturaux) et du climat local, et que les sources de dégradation sont multiples : impact des gouttes de pluie, cycles de mouillage / séchage et de gel / dégel, attaques chimiques par des sels, déformations empêchées (retraits, expansions) qui génèrent des contraintes internes, etc.

Plusieurs approches listées sur l'Illustration 48 sont utilisées pour évaluer la capacité de la terre crue à conserver ses propriétés dans le temps [Heathcote2002] :

- réaliser des tests indirects où l'on mesure une propriété sous une sollicitation non représentative de conditions climatiques réelles, mais où la propriété mesurée est considérée comme un indicateur fiable de durabilité,
- réaliser des tests accélérés où la sollicitation appliquée reproduit des phénomènes d'érosion réels avec une intensité plus forte pour une durée réduite,
- réaliser des tests de simulation où l'on applique aux échantillons une sollicitation similaire à ce qu'ils peuvent subir en conditions réelles.

Category	Source/Type	Indirect Tests	Accelerated Tests	Simulation Tests
Wire Brush Tests	ASTM D559 (1944)	■		
	CraTerre (Unpublished))	■		
Spray Tests	Cytryn (1956)		■	
	Wolfskill et al. (1970)		■	
	Reddy & Jagadish (1987)		■	
	Ola & Mbata (1990)		■	
	Bulletin 5 (1987)		■	
	Dad (1985)			■
	Ogunye (1997)			■
Drip Tests	Yttrup et al. (1981)	■	■	
	Swinbourne Uni. (1987)	■	■	
Permeability and Slake Tests	Webb et al. (1950)	■		
	Cytryn (1956)	■		
	N.M. Build. Code (1991)	■		
	Cartem (Unpublished)	■		
	Sun-Dried Bricks (1992)	■		
Strength Tests	Compressive Strength	■		
	Wet/Dry Strength Ratio	■		
Surface Hardness Tests	Penetrometer	■		
	Pendulum Schlerometer	■		
	Surface Pulloff	■		

Illustration 48: Liste des essais de durabilité existants d'après [Heathcote2002]

6.1 Essais indirects

Ces essais sont pour certains très utilisés, mais il est difficile de trouver des documents scientifiques donnant les résultats obtenus. Nous passons en revue les différents essais et les quelques valeurs expérimentales recensées dans la littérature.

6.1.1 Absorption de surface

Cet essai ressemble au précédent, à la différence que l'absorption d'eau ne se fait plus exclusivement par capillarité, mais par l'application d'une pression hydrostatique.

L'essai "Initial Surface Absorption" est décrit dans la norme BS 1881-208 : 1996. Il a été légèrement modifié par Hall et al. pour pouvoir tester des cubes de 10cm avec une surface mouillée Ø80mm [Hall2006b]. L'eau rentre dans l'échantillon sous l'effet de la pression exercée par la colonne d'eau de 200mm (Illustration 49). Le test dure 60 min avec une mesure toutes les 10 min.

Le test est sévère : les 3 échantillons ayant les ratios [surface spécifique / teneur en argile] les plus élevés n'ont pas résisté. La cohésion est trop faible et la perméabilité trop forte pour résister au test. **Les autres échantillons de terre non stabilisée ont des vitesses d'absorption comprises entre 2,5 et 4 mL/m²s au bout de 10 minutes, et entre 1 et 2,5 mL/m²s au bout d'une heure.** Les auteurs ont comparé les mélanges de terre à pisé à d'autres matériaux de construction (briques, béton) : les briques cuites sont celles qui absorbent le plus d'eau (2x plus que tous les autres). Mais comme précédemment, les terres non stabilisées se désagrègent peu à peu sous l'action de l'eau, ce qui n'est pas le cas des briques et du béton.

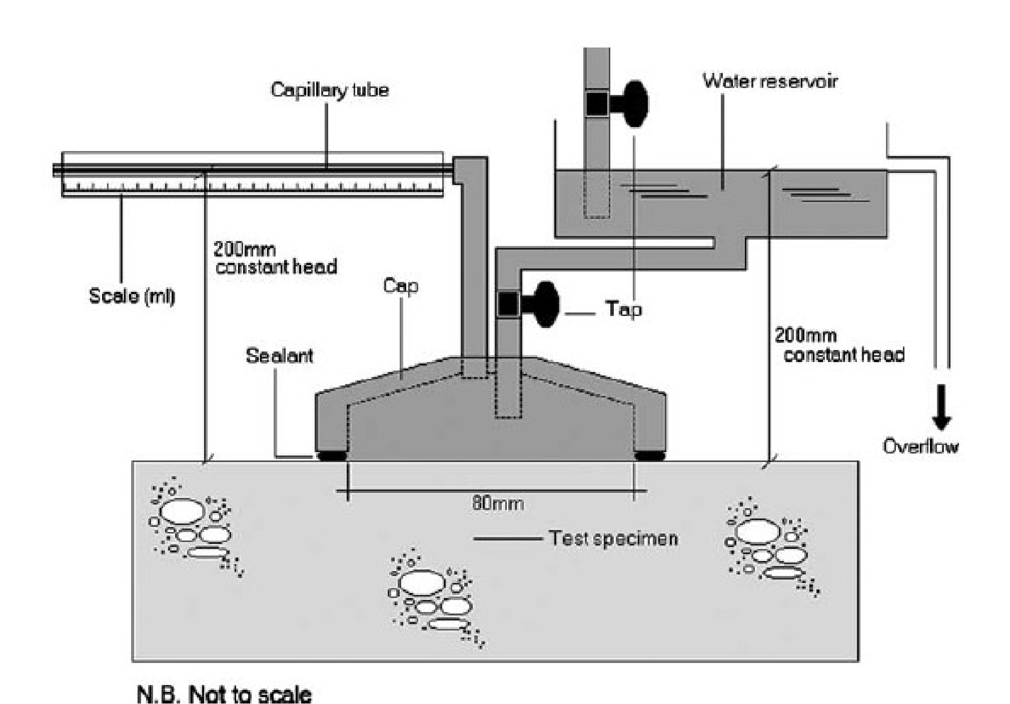


Illustration 49: Test d'absorption de surface [Hall2006b]

6.1.2 Test d'abrasion à la brosse métallique

Au départ cet essai décrit dans la norme ASTM D559 a été conçu pour des mélanges sol-ciment utilisés dans la construction des chaussées. Il est devenu un test typique de durabilité. Il consiste à brosser la surfaces d'éprouvettes, qui ont été préalablement immergées dans l'eau pendant 5h, à l'aide d'une brosse métallique ferme sous une pression verticale constante, pour enlever tous les matériaux perdus pendant les cycles de séchage-humidification. Après 12 cycles de séchage-humidification, les éprouvettes sont séchées en étuve, et la perte de masse totale est mesurée.

De nombreux auteurs pensent que ce test est irréaliste car il n'y a pas de relation avec ce qui se passe sur le terrain [Walker2005] [Ogunye2002] [Bui2008]. De plus l'immersion d'échantillons non stabilisés est impossible.

Dans le guide [CDE2000] pour les BTC, un autre test à la brosse est décrit. Les éprouvettes ne sont pas immergées. Elles sont soumises à 60 allers-retours en 1 min d'une brosse métallique sous 3kg de pression verticale. Le coefficient d'abrasion est calculé comme le rapport de l'aire de surface brossée sur la perte de masse. Ce test est moins sévère que le précédent, mais il n'a pas non plus de lien avec des conditions d'usure normale. Maniatidis a publié des résultats de cet essai sur des échantillons de pisé non stabilisés de 1850 kg/m3 : la résistance à l'abrasion est de 4 cm²/g [Maniatidis2007]. Nous ne disposons d'aucune autre valeur.

6.1.3 Résistances humides / sèches

L'essai développé pour des blocs de terre stabilisée par CRAterre-ENSAG consiste à comparer la résistance à la compression du matériau à l'état saturé à sa résistance à l'état sec. Les exigences minimales sont 2,4MPa pour la résistance sèche mesurée sur cubes de 5 cm, 1,2 MPa pour la résistance saturée, et un rapport de résistances humide/sèche qui ne soit pas inférieur à 0,5.

L'Illustration 50 montre qu'il y a une relation exponentielle entre l'érosion à la brosse métallique et le ratio des résistances humides/sèches [Heathcote2002].

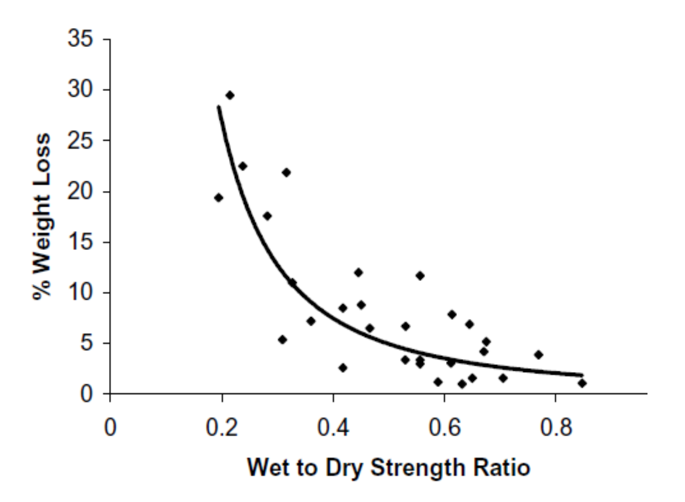


Illustration 50: Relation entre la perte de masse au test à la brosse métallique et le ratio des résistances humide et sèche. Données expérimentales de [Walker1995] compilées par [Heathcote2002].

6.2 Essais accélérés

Pour une revue complète des essais de laboratoire existants, on peut se référer à la thèse de [Heathcote2002]. Bui passe en revue les principaux essais dans sa bibliographie [Bui2008]. Comme pour les essais indirects, les données expérimentales sont très rares dans la littérature scientifique.

6.2.1 Essai d'érosion accélérée ou d'arrosage

Cet essai a été développé par le CSIRO, et il est décrit dans [Middleton1992], [Walker2001], et [NZS 4298]. L'échantillon est arrosé par un jet d'eau sous une pression de 50 kPa, projeté par une buse placée à une distance de 470 mm. L'arrosage dure 1h sur une surface circulaire de diamètre 150 mm. La vitesse d'érosion est calculée à partir de la profondeur érodée. Maniatidis mesure une vitesse d'érosion de 64 mm/h pour ses

échantillons de pisé de 1850 kg/m3, ce qui correspond à un indice d'érodabilité de 3 [Maniatidis2007]. Un indice de 5 (correspondant à 120 mm/h) est éliminatoire.

[Ogunye2002a] ont mis au point un essai qui simule la pluie. La hauteur de chute des gouttes d'eau est ajustable, on peut donc choisir l'énergie d'impact des gouttes. Les échantillons sont inclinés avec un angle de 15 à 45°, de manière à reproduire un angle d'impact réaliste des gouttes de pluie sur un mur.

6.2.2 Essai de goutte à goutte

Il s'agit d'un autre essai largement utilisé. Des gouttes d'eau tombent d'une hauteur de 400mm sur un échantillon incliné à 27°. La taille des gouttes est fixée par le diamètre du tube où elle se forment (16mm). Un volume d'eau de 100mL doit tomber en 20 à 60 minutes. On mesure la profondeur des piqûres.

D'après Bui, cet essai est acceptable dans les régions où les précipitations annuelles sont d'environ 500mm.

6.2.3 Vieillissement

Hakimi et al. ont mis au point une procédure de vieillissement artificiel : immersion pendant 25min ; séchage à 70°C, 40% HR pendant 36h ; 6 cycles au total [Hakimi1998]. Les résistances à la compression des éprouvettes "vieillies" sont comparées à celles d'éprouvettes "saines". La mise au point de l'essai ne s'appuie pas sur une volonté de représenter des conditions de vieillissement naturel. Il n'est applicable qu'à des échantillons stabilisés.

6.2.4 Essai de gel-dégel

L'essai de gel-dégel proposé par la norme NF P 98-234-1 consiste à saturer des cylindres de 10 cm de diamètre et 20cm de hauteur. Au bout de 40 jours, 20 cycles de gel/dégel sont effectués en 20 jours avec 17h à -10°C (y compris temps de gel) puis 7h à +10°C (y compris temps de réchauffement). Puis la résistance à la compression est mesurée et comparée à celle d'échantillons témoins du même âge.

6.3 Validité des essais de laboratoire

Quelques études ont comparé l'érosion mesurée par des tests en laboratoire à celle ayant lieu dans des conditions climatiques réelles. En voici deux :

- Test d'arrosage de Reddy et Jagadish [Reddy1987] : L'échantillon est arrosé par un jet d'eau sous une pression de 70 kPa, projeté par une buse placée à une distance de 175mm. La quantité d'eau envoyée pendant une minute correspond à une précipitation de 566mm. Ils calculent le taux d'érosion qui est égal à la profondeur érodée par minute divisée par le débit d'eau par minute. Pour 5 échantillons de terres rouges différentes, ils trouvent des taux d'érosion entre 0,00292 et 0,03887. Ils comparent pour un échantillon l'érosion en une minute sur cet essai (une profondeur érodée de 22mm, un taux d'érosion de 0,039) à l'érosion d'un muret de la même terre, exposé pendant 3 ans aux conditions climatiques, avec un total de 2330mm de précipitations. La profondeur érodée sur le muret est de 28mm, ce qui donne un taux d'érosion de 0,012. Cela montre que l'essai de laboratoire est bien plus sévère que les conditions réelles.

- Guettala et al. ont mené une étude comparative entre les performances obtenues sur des essais de laboratoires classiques pour la durabilité, et des essais en conditions climatiques réelles sur des murets [Guettala2006]. Les essais de laboratoire sont la comparaison des résistances à la compression d'éprouvettes mouillées et sèches, l'essai d'arrosage, l'absorption capillaire, le gel-dégel. Ils ont analysé 4 BTC de compositions différentes. 8 murets ont été exposés en conditions réelles pendant 48 mois, sous une précipitation annuelle de 120mm mesurée sur le site. Les résultats de l'étude montrent que les essais de laboratoire sont trop sévères par rapport à ce qu'il se passe en conditions d'érosion naturelle.

La plupart des essais classiques effectués en laboratoire ne permettent pas de prédire une durée de vie car ils sont trop éloignés des conditions climatiques réelles.

Des études récentes proposent d'autres approches qui permettent de mieux reproduire les conditions extérieures. Par exemple, Hall a utilisé des chambres de simulation climatique qui permettent d'exposer des murets en pisé à des conditions climatiques réalistes [Hall2007a]. D'autres étudient directement le comportement de murets en conditions climatiques réelles [Guettala2006] [Bui2008] [Laurent1985]. Ces approches semblent beaucoup plus pertinentes, mais sont également plus complexes à mettre en œuvre et analyser.

6.4 Paramètres influençant la durabilité d'une terre

D'après la revue bibliographique de Heathcote, **la masse volumique de la terre a une forte influence sur sa durabilité** : plusieurs études mettent en évidence une relation exponentielle entre érosion et masse volumique [Heathcote2002].

En ce qui concerne la **composition de la terre**, il est difficile de tirer des conclusions fiables. Il semble que les sable argileux et les argiles ont une meilleure durabilité que les silts argileux. Crowley (1998) ont fait des essais de goutte à goutte sur 5 terres et montrent que la durabilité augmente avec la teneur en argiles [Heathcote2002] ; mais pour Reddy et Jagadish, la corrélation entre teneur en argiles et durabilité n'est pas claire [Reddy1987].

Enfin, **l'âge des échantillons en terre (non stabilisée) semble jouer en faveur de sa résistance à l'érosion :** Patty (1936) a remarqué que les résistances de blocs de pisé sont supérieures de 50% au bout de 2 ans à celles mesurées au bout de 6 mois [Heathcote2002]. Les hypothèses proposées par Heathcote sont que le séchage des échantillons peut avoir progressé sur cette période de temps, et que les interactions entre particules argileuses peuvent avoir évolué également.

L'érosion n'évolue pas de manière linéaire dans le temps : elle est rapide au début, puis de plus en plus lente. Dans sa thèse, Heathcote fait référence à une étude de Zavoni et al. en 1988 qui étudient l'érosion de murs en adobe enduits de plâtre, arrosés 2h par jour pendant 15 jours par un jet qui simule la pluie. Ils mesurent l'érosion au cours du temps et montrent que la vitesse diminue progressivement [Heathcote2002]. Les résultats expérimentaux de Adams (1998) confirment cette diminution de la vitesse d'érosion au cours du temps. Heathcote a repris ces résultats en les normalisant pour faire apparaître une courbe maîtresse (Illustration 51).

Cela peut s'expliquer par plusieurs phénomènes :

- Si la cohésion des échantillons évolue au cours du temps comme l'a observé Patty, alors leur résistance à l'érosion augmente également dans le temps.
- La porosité de surface diminue dans le temps, sous l'effet de l'érosion et d'un lissage de la surface par des argiles, qui forment une protection contre l'érosion [Heathcote2002].
- Dans le cas du pisé, la terre peut être moins dense au contact des coffrages où la compaction est moins efficace. Cette couche de plus faible densité serait plus sensible à l'érosion [Bui2008]. Cette dernière hypothèse est toutefois discutable dans la mesure où les piseurs s'appliquent à bien comprimer les parois et passent beaucoup moins de temps à comprimer le cœur de la banche.

6.5 Essais de vieillissement en conditions réelles

Bui a étudié des murets en pisé construits en 1985 dans le cadre d'un programme de recherche sur la durabilité [Bui2009b]. Les murets sont construits sur fondations et soubassement en béton recouvert d'un enduit bitumineux pour éviter les remontées capillaires. Trois terres différentes, différents revêtements de protection et trois murets témoins sans revêtement sont analysés : des mesures d'érosion sont faites par une méthode stéréo-photogrammétrique (photographies d'un objet avec des angles différents pour reconstruire une image en 3D) qui permet de tracer les profils des murs érodés. Il en ressort que les murs en pisé non stabilisé sont plus érodés que les autres, mais **si on considère une érosion linéaire dans le temps (ce qui est une hypothèse très conservatrice), on calcule déjà une durée de vie de plus de 60 ans pour une érosion maximale tolérée de 5% de l'épaisseur du mur.**

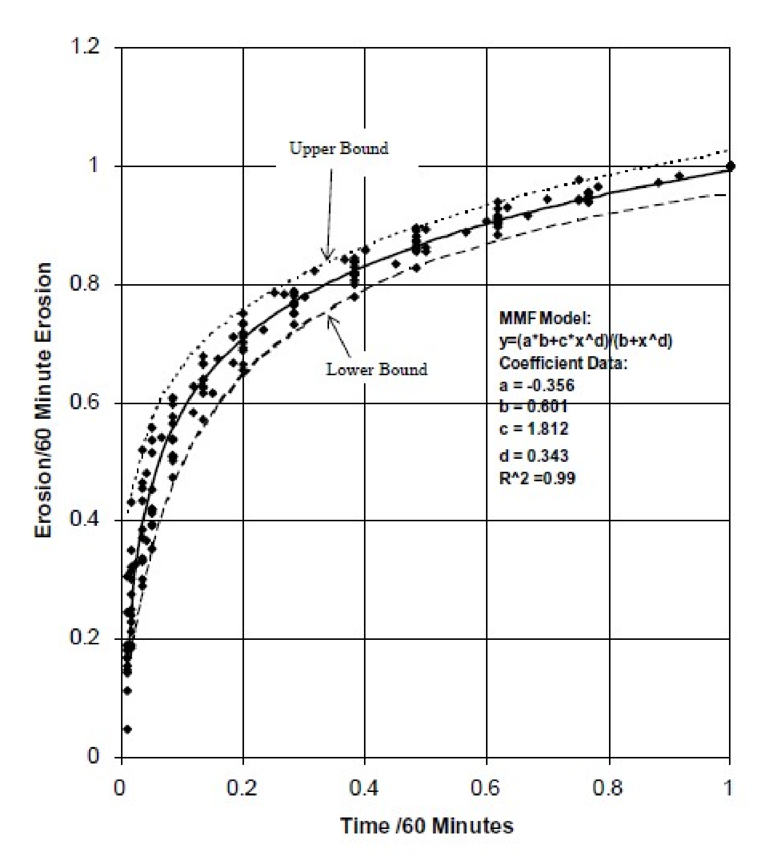


Illustration 51: Érosion au cours du temps : résultats expérimentaux de Adams(1998) normalisés [Heathcote2002]

EN RESUME...

La terre crue a des performances souvent faibles en comparaison avec d'autres matériaux de construction sur les essais de durabilité indirects : elle perd sa cohésion au contact de l'eau et s'érode facilement en conditions extrêmes.

Cependant il est reconnu que ces essais ne rendent pas compte de conditions réelles d'altération vues par des bâtiments. Leur validité est donc contestable.

Des essais de vieillissement en conditions naturelles montrent que des murets en pisé ont une durée de vie minimale de 62 ans, en faisant plusieurs hypothèses très conservatrices.

Le mode constructif a une très grande importance pour la durabilité d'un bâtiment. Il est connu qu'une maison en pisé doit avoir "de bonnes bottes et un bon chapeau" : la terre doit être protégée des remontées capillaires et des infiltrations d'eau. Si c'est le cas, l'érosion des murs se fait de manière très modérée, et de moins en moins vite au cours du temps.

7 Conclusions et synthèse des propriétés de la terre crue

Il ressort de cet état de l'art que :

- On trouve peu de données expérimentales fiables des propriétés de la terre crue pour la construction. Les données sont très parcellaires : elles concernent souvent une seule terre et s'attachent à seulement quelques propriétés.
- Il existe très peu de normes pour la construction en terre, et la plupart concernent la maçonnerie en BTC.
- La terre a une capacité de rétention de vapeur d'eau en général supérieure aux matériaux de construction courants (béton, plâtre...). L'eau contenue dans la terre peut s'évaporer et se condenser en fonction des conditions extérieures, ce qui participe au confort intérieur du bâtiment en régulant l'hygrométrie et en apportant une contribution à l'inertie thermique grâce à la chaleur latente du changement de phase de l'eau.
- La terre a une perméabilité à la vapeur d'eau proche de celle de la terre cuite et des bétons légers.
- Le retrait dépend beaucoup de la composition de la terre et notamment de son squelette granulaire. Il peut être contrôlé en modifiant la distribution granulométrique (ajout de sable ou de graviers) ou en rajoutant de la paille.
- La terre a un comportement élasto-plastique. La mesure de son module élastique et de sa résistance à la compression intrinsèque est délicate et nécessite des précautions expérimentales rarement prises.
- La conductivité thermique de la terre dépend essentiellement de sa masse volumique et se trouve dans les mêmes gammes que les autres matériaux de construction de même densité.
- La terre seule n'est pas un isolant, mais la terre fibrée peut être utilisée comme isolant. La terre apporte une inertie thermique importante.
- A l'état plastique, les paramètres matériau qui influencent le plus les propriétés rhéologiques de la terre sont la teneur en argiles, la surface spécifique des argiles et leur capacité d'échange cationique, la courbe granulométrique. De ces paramètres "élémentaires" découlent d'autres propriétés comme la plasticité, la consistance et le comportement rhéologique.
- A l'état durci, les propriétés hygrométriques, mécaniques et thermiques dépendent toutes des mêmes paramètres principaux : la porosité totale, la distribution de taille des pores, la teneur en argiles, la surface spécifique des argiles et leur capacité d'échange cationique, l'empilement granulaire. Le réseau poreux détermine les phénomènes d'adsorption-désorption d'eau et de transport de vapeur d'eau ; la quantité d'eau dans la terre correspond à une valeur de succion qui détermine les forces capillaires au sein de la microstructure. De cette succion dépendent en partie les propriétés mécaniques macroscopiques. La présence d'eau influence également les propriétés thermiques de la terre.
- Actuellement les liens entre réseau poreux et propriétés mécaniques et thermiques ne sont pas clairement établis : il n'existe aucun modèle prédictif permettant de relier la résistance à la compression d'une terre à bâtir aux paramètres microstructuraux. Des modèles existent dans le domaine de l'étude des sols, et pourraient être transposés au cas de la construction en terre [Dumont2010a] [Dumont2010b] [Nowamooz2011].
- Il y a un besoin de corréler des essais pratiqués sur le terrain à des essais de laboratoire, notamment en ce qui concerne la rhéologie de la terre pendant sa mise en œuvre, et la durabilité des ouvrages en terre.

Les principales propriétés de la terre crue mises à jour par cette synthèse bibliographique sont récapitulées dans le Tableau 17 pour 3 grandes familles de mise en œuvre : terre compactée, moulée ou allégée. Les valeurs du Traité de Construction en Terre publié en 1989 [Houben1989] sont rappelées entre parenthèses pour comparaison.

Propriété	**Unité**	**Terre compactée**	**Terre moulée**	**Terre allégée**
Teneur en argiles	%	5 à 30	20 à 40	
Indice de Plasticité *IP*	%	5 à 30	15 à 35	
Teneur en eau initiale w_{ini}	%	5 à 15	15 à 35	
Masse volumique sèche ρ	kg/m^3	1600 à 2200 *(1700 à 2200)*	1200 à 2100 *(1200 à 1700 pour l'adobe)*	300 à 1200 *(600 à 800 pour le terre-paille)*
Teneur en eau ambiante *w*	%	0 à 5%		
Retrait de séchage	%	1 à 3 *(0,02 à 0,1 pour le BTC, 0,1 à 0,2 pour le pisé)*	1 à 20 *(0,02 à 0,1 pour l'adobe)*	proche de 0
Coefficient de résistance à la vapeur μ		5 à 20		
Module de Young *E*	GPa	1,0 à 6,0 *(0,7 à 7,0 pour de la terre stabilisée)*		< 1,0
Résistance à la compression *Rc*	MPa	0,4 à 3,0 *(2,0)*	0,4 à 5,0	
Résistance à la traction *Rt*	MPa	0,1 à 0,5 *(0,5 à 1,0 pour la terre compactée)*		
Capacité thermique massique *c*	J/kg.K	600 à 1000 *(~ 850)*		
Capacité thermique volumique *C*	kJ/m^3.K	960 à 2200	720 à 2100	180 à 1200
Conductivité thermique λ	W/m.K	0,5 à 1,7 *(0,81 à 0,93)*	0,3 à 1,5 *(0,46 à 0,81)*	0,1 à 0,3 *(0,1 à 0,45)*

Tableau 17: Récapitulatif des principales propriétés de la terre
(entre parenthèses, les valeurs données dans le Traité de Construction en Terre [Houben1989]).

8 Références bibliographiques

[Accetta2003] Accetta, A. Etude d'adobes issus de sites archéologiques au regard des critères contemporains de convenance des terres. Echanges Transdisciplinaires sur les Constructions en Terre crue, 1. Table ronde de Montpellier, pp. 11 - 20, 2003.

[Adam1995] Adam, E. A., Jones, P. J. Thermophysical properties of stabilised soil building blocks. Building and Environment, Vol. 30, N° 2, pp. 245 - 253, 1995.

[Allinson2010] Allinson, D., Hall, M., Hygrothermal analysis of a stabilised rammed earth test building in the UK. Energy and Buildings, Vol. 42, N° 6, pp. 845 - 852, 2010.

[Andrade2011] Andrade, F.A., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D. Measuring the plasticity of clays: A review. Applied Clay Science, Vol. 51, N° 1-2, pp. 1 - 7, 2011.

[Anger2005] Anger, R. Grains de bâtisseurs – La matière en grains de la géologie à l'architecture. Mémoire du DSA-Architecture de terre, ENSAG Grenoble 266, 2005.

[Anger2009] Anger, R., Fontaine, L., Houben, H. Influence de la teneur en sel et du pH sur la plasticité du matériau terre. Mediterra 2009, 1ère Conférence Méditerranéenne sur l'architecture de terre, Mars 2009 Edicom Edizioni, Montfalcone, Italie, pp. 391 - 398, 2009.

[ArangoGonzalez1999] Arango Gonzalez, JR. Uniaxial deformation-stress behavior of the rammed-earth of the Alcazaba Cadima. Materials and Structures, Vol. 32, pp. 70 - 74, 1999.

[Avrami2008] Avrami, E., Guillaud, H., Hardy, M. Terra Literature Review. An Overview of Research in Earthen Architecture Conservation The Getty Conservation Institute, Los Angeles 2008.

[Azeredo2005] Alves de Azeredo, G. Mise au point de procédures d'essais mécaniques sur mortiers de terre : application à l'étude de leur rhéologie. Thèse, INSA Lyon, 356 p., 2005.

[Azeredo2007a] Azeredo, G., Morel, J.C., Barbosa, N.P. Compressive strength testing of earth mortars. Journal of Urban and Environmental Engineering, Vol. 1, N° 1, pp. 26 - 35, 2007.

[Azeredo2007b] Azeredo, G., Morel, J-C., Perazzo Barbosa, N. The rheology of an earth mortar. B.V. Venkatarama Reddy, Monto Mani, International Symposium on Earthen Structures, 22-24 August 2007, Bangalore, India, pp. 287 - 293, 2007.

[Azeredo2008] Azeredo, G., Morel, J.C., Lamarque, C.H. Applicability of rheometers to characterizing earth mortar behavior. Part I: experimental device and validation. Materials and Structures, Vol. 41, pp. 1465 - 1472, 2008.

[Bahar2004] Bahar, R., Benazzoug, M., Kenai, S. Performance of compacted cement-stabilised soil. Cement and Concrete Composites, Vol. 26, N° 7, pp. 811 - 820, 2004.

[Barras2010] Barras, C. Contribution à l'élaboration d'un mélange terre-chanvre. Rapport de TFE, ENTPE 76, 2010.

[Bouhicha2005] Bouhicha, M., Aouissi, F., Kenai, S. Performance of composite soil reinforced with barley straw. Cement and Concrete Composites, Vol. 27, pp. 617 - 621, 2005.

[Bourgès2003] Bourgès, A. Study on the physical-mechanical properties on artificial adobe and determination of the water influence. Rapport Projet Terra, 69 p., 2003.

[Boussaid2001] Boussaid S., El Bakkouri A., Ezbakhe H., Ajzoul T., El Bouardi A. Comportement thermique de la terre stabilisée au ciment. Revue française de génie civil, Vol. 5, N° 4, pp. 505 - 515, 2001.

[BS 1377-2] Methods of test for Soils for civil engineering purposes. British Standards Institution, Royaume Uni, 1975.

[BS 1881-208] Testing concrete. Recommendations for the determination of the initial surface absorption of concrete. British Standards Institution, Royaume Uni, 1996.

[BS 3921] Specification for clay bricks . British Standards Institution, Royaume Uni, 1985.

[Bui2008] Bui, Q.B. Stabilité des structures en pisé: Durabilité, caractéristiques mécaniques. Thèse, INSA Lyon, 250 p., 2008.

[Bui2009a] Bui, Q.B., Morel, J.C. Assessing the anisotropy of rammed earth. Construction and Building Materials, Vol. 23, N° 9, pp. 3005 - 3011, 2009.

[Bui2009b] Bui, Q.B., Morel, J.C., Venkatarama Reddy, B.V., Ghayad, W. Durability of rammed earth walls exposed for 20 years to natural weathering. Building and Environment, Vol. 44, N° 5, pp. 912 - 919, 2009.

[Bui2009c] Bui, Q-B, Morel, J-C, Hans, S, Meunier, N. Compression behaviour of non-industrial materials in civil engineering by three scale experiments: the case of rammed earth. Materials and Structures, Vol. 42, pp. 1101 - 1116, 2009.

[Bullen1991] Bullen, F, Boyce, B. Strength and durability of rammed earth walls for domestic and commercial construction. Proc Ninth Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Bangkok, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts 1, pp. 209 - 212 1991.

[Burroughs2009b] Burroughs, S. Relationships between the density and strength of rammed earth. Proceedings of the ICE - Construction Materials, Vol.162, N°3, pp. 113 - 120, 2009.

[CDE2000] Blocs de terre comprimée, procédures d'essais. Guide Série Technologies n°16. Centre pour le Développement de l'Entreprise (CDE), CRATerre-EAG, E NTPE. 2000.

[Chertkov2003] V.Y. Chertkov Modelling the shrinkage curve of soil clay pastes. Geoderma, Vol. 112, N° 1-2, pp. 71 - 95, 2003.

[Chertkov2004] V.Y. Chertkov A physically based model for the water retention curve of clay pastes. Journal of Hydrology, Vol. 286, N° 1-4, pp. 203 - 226, 2004.

[Chertkov2007] V.Y. Chertkov The reference shrinkage curve of clay soil. Theoretical and Applied Fracture Mechanics, Vol. 48, N° 1, pp. 50 - 67, 2007.

[Collet2004] Collet, F. Caractérisation hydrique et thermique de matériaux de génie civil à faibles impacts environnementaux. Thèse, INSA Rennes, 252 p., 2004.

[Collet2006] Collet, F., Serres, L., Miriel, J., Bart, M. Study of thermal behaviour of clay wall facing south. Building and Environment, Vol. 41, N° 3, pp. 307 - 315, 2006.

[CRAterre1998] CRATerre-EAG, CDI, Compressed earth blocks: Standards - Technology series No.11. Brussels: CDI, 1998.

[CSTB2007] CSTB Analyse des Caractéristiques des Systèmes Constructifs Non Industrialisés. Rapport intermédiaire CSTB, Juilet 2007.

[Degirmenci2008] Degirmenci, Nurhayat, The using of waste phosphogypsum and natural gypsum in adobe stabilization. Construction and Building Materials, Vol. 22, N° 6, pp. 1220 - 1224, 2008.

[DelageTI] Delage, P. Cui, Y.J. L'eau dans les sols non saturés. Techniques de l'Ingénieur, Vol. c301.

[DeLarrard1998] De Larrard, F., Ferraris, C.F. Rhéologie du béton frais remanié – iii – l'essai au cône d'Abrams modifié. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 4178, 215, pp. 53 - 60, 1998.

[Delgado2006] Delgado, M. Carmen Jiménez, Guerrero, Ignacio Cañas, Earth building in Spain. Construction and Building Materials, Vol. 20, N° 9, pp. 679 - 690, 2006.

[Delgado2007] Delgado, M. Carmen Jiménez, Guerrero, Ignacio Cañas, The selection of soils for unstabilised earth building: A normative review. Construction and Building Materials, Vol. 21, pp. 237 - 251, 2007.

[DIN 52 617] Bestimmung des Wasseraufnahmekoeffizienten.

[Dumont2010a] Dumont, M, Taibi, S, Fleureau, JM, Abou-Bekr, N, Saouab, A Modelling the effect of temperature on unsaturated soil behaviour. Compte-rendus Geoscience, Vol. 342, pp. 892 - 900, 2010.

[Dumont2010b] Dumont, M, Taibi, S, Fleureau, JM, Abou-Bekr, N, Saouab, A A thermo-hydro-mechanical model for unsaturated soils based on the effective stress concept. Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech, pp. 1 - 19, 2010.

[Eckermann2007] Eckermann, W., Röhlen, U., Ziegert, C. Auswirkungen von Lehmbaustoffen auf das Raumklima. 0, Venzmer, H.: Europäischer Sanierungskalender 2008 Beuth Verlag, 2007.

[Fontaine2004] Fontaine, L. Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction. Mémoire du DPEA, ENSAG Grenoble 118, 2004.

[Fontaine2009] Fontaine, L., Anger, R. Bâtir en terre, du grain de sable à l'architecture, Editions Belin/Cité des Sciences et de l'Industrie, 2009.

[Gélard2005] Gélard, D. Identification et caractérisation de la cohésion interne du matériau terre dans ses conditions naturelles de conservation.. Thèse, INPG Grenoble, 200 p., 2005.

[Goodhew2000] Goodhew, S. Griffiths, R. Watson, L. Short, D. Some preliminary studies of the thermal properties of Devon cob walls. Terra 2000, Proceedings of the 8th International Conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, Devon, UK, May 2000, pp. 139 - 143, 2000.

[Goodhew2004] Goodhew S, Griffiths R. Analysis of thermal-probe measurements using an iterative method to give sample conductivity and diffusivity data. Applied Energy, Vol. 77, N° 2, pp. 205 - 223, 2004.

[Goodhew2005] Goodhew S, Griffiths R. Sustainable earth walls to meet the building regulations. Energy and Buildings, Vol. 37, pp. 451 - 459, 2005.

[Gray2002] Gray, C.W., Allbrook, R. Relationships between shrinkage indices and soil properties in some New Zealand soils. Geoderma, Vol. 108, pp. 287 - 299, 2002.

[Guettala2006] A. Guettala, A. Abibsi, H. Houari Durability study of stabilized earth concrete under both laboratory and climatic conditions exposure. Construction and Building Materials, Vol. 20, N° 3, pp. 119 - 127, 2006.

[Hakimi1996] A. Hakimi, N. Yamani et H. Ouissi Rapport: Résultats d'essais de résistance mécanique sur échantillon de terre comprimée. Materials and Structures, Vol. 29, pp. 600 - 608, 1996.

[Hakimi1998] A. Hakimi, M. El Kortbi, H. Ouissi, N. Yamani. Un test d'humidification-séchage pour les blocs de terre comprimée et stabilisée au ciment. Materials and Structures, Vol. 31, pp.20 - 26, 1998.

[Hakimi1999] A. Hakimi, O. Fassi-Fehri, H. Bouabid, S. Charif D'ouazzane, M. El Kortbi Comportement mécanique non linéaire du bloc de terre comprimée par couplage élasticité endommagement. Materials and Structures, Vol. 32, pp. 539 - 545, 1999.

[Hall2004a] Hall, M., Djerbib, Y. Rammed earth sample production: context, recommendations and consistency. Construction and Building Materials, Vol. 18, N° 4, pp. 281 - 286, 2004.

[Hall2004b] Hall, M., Djerbib, Y. Moisture ingress in rammed earth: Part 1--the effect of soil particle-size distribution on the rate of capillary suction. Construction and Building Materials, Vol. 18, N° 4, pp. 269 - 280, 2004.

[Hall2006a] Hall, M., Djerbib, Y. Moisture ingress in rammed earth: Part 2 - The effect of soil particle-size distribution on the absorption of static pressure-driven water. Construction and Building Materials, Vol. 20, N° 6, pp. 374 - 383, 2006.

[Hall2006b] Hall, M., Djerbib, Y. Moisture ingress in rammed earth: Part 3 - Sorptivity, surface receptiveness and surface inflow velocity. Construction and Building Materials, Vol. 20, N° 6, pp. 384 - 395, 2006.

[Hall2007a] Hall, Matthew R. Assessing the environmental performance of stabilised rammed earth walls using a climatic simulation chamber. Building and Environment, Vol. 42, N° 1, pp. 139 - 145, 2007.

[Hall2009a] Hall, M., Allinson, D. Influence of cementitious binder content on moisture transport in stabilised earth materials analysed using 1-dimensional sharp wet front theory. Building and Environment, Vol. 44, N° 4, pp. 688 - 693, 2009.

[Hall2009b] Hall, M., Allinson, D. Assessing the effects of soil grading on the moisture content-dependent thermal conductivity of stabilised rammed earth materials. Applied Thermal Engineering, Vol. 29, N° 4, pp. 740 - 747, 2009.

[Hall2009c] Hall, M., Allinson, D. Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials. Building and Environment, Vol. 44, N° 9, pp. 1935 - 1942, 2009.

[Hansen2002] Hansen, E.J.D.P., Hansen, M. H. Unfired clay bricks - moisture properties and compressive strength. Proceedings of the 6th Symposium on Building Physics in the Nordic Countries (GUSTAVSEN A. and THUE J. V. (eds)). Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002.

[Heath2007] Heath, A., Walker, P., Burt, J. Improving the bond strength of unfired clay masonry. B.V. Venkatarama Reddy, Monto Mani, International Symposium on Earthen Structures, 22-24 August 2007, Bangalore, India, pp. 237 - 243, 2007.

[Heath2009] Heath A, Walker P, Fourie C, Lawrence M. Compressive strength of extruded unfired clay masonry units. Proceedings of the ICE - Construction Materials, Vol.162, N°3, pp.105-112, 2009.

[Heathcote1992] Heathcote, K., Jankulovski, E. Aspect ratio correction factors for soilcrete blocks.. 0, Australian civil engineering transactions Australia : Institution of engineers, CE34, 4, 1992 309 312.

[Heathcote2002] Heathcote, Kevan Aubrey An investigation into the erodibility of earth wall units. Thèse, University of Technology, Sydney, pp. 272, 2002.

[Hill1993] Hill, J.K. Heat flow through adobe walls – part 1. EBANZ Newsletter, 1993.

[Holl2002] Holl, H.G., Ziegert, C. Vergleichende Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Werktrockenmörteln. Tagungsband der Internationalen Fachtagung zum Bauen mit Lehm, 19-21 April 2002, Berlin. Frauenhofer IRB Verlag.

[Houben1989] Houben, H., Guillaud, H.. 0, Traité de construction en terre CRATerre, Editions Parenthèses, Marseille 1989 (3ème éd. 2006).

[Hutcheon1949] Hutcheon, N.B., Ball, W.H. Thermal conductivity of rammed earth. Report, Housing Research Committee of the College of Engineering, University of Saskatchewan, 1949.

[Ip2009] Ip, Kenneth, Miller, Andrew, Thermal behaviour of an earth-sheltered autonomous building - The Brighton Earthship. Renewable Energy, Vol. 34, N° 9, pp. 2037 - 2043, 2009.

[Jaquin2008] Jaquin, P. A., Augarde C.E and Legrande, L. Unsaturated characteristics of rammed earth.. First European Conference on Unsaturated Soils, Durham, July 2008 http://www.historicrammedearth.co.uk/Unsat2008.pdf, 2008.

[Jaquin2009a] Jaquin, P. A., Augarde, C. E., Gallipoli, D., and Toll, D.G. The strength of rammed earth materials. Geotechnique, Vol. 59, N° 5, pp. 487 - 490, 2009.

[Jaquin2009b] Jaquin, P.A. Humidity regulation in earth buildings. Ramboll Technical Forum. London November 2009.

[Jaquin2009c] Jaquin, P.A. How mud bricks work – using unsaturated soil mechanics principles to explain the material properties of earth buildings. Engineers without Borders UK research conference, The Royal Academy of Engineering, 20th February, 2009.

[Jaquin2012] Jaquin, P.A, Augarde, C. Earth building - History, science and conservation. IHS BRE press : Bracknell, 120 p., 2012.

[Kafesçioglu1987] Kafesçioglu, R. Thermal properties of mud bricks : the example of gypsum-stabilized adobe. Istanbul Technical University, Architecture Faculty, Turkey, 1987.

[Kalboussi1990] Kalboussi, A. Transfert de chaleur en régime stationnaire et dynamique à travers les milieux poreux humides non saturés. Thèse UCBLyon1, 1990.

[Kate2006] Kate, J.M., Gokhale, C.S. A simple method to estimate complete pore size distribution of rocks. Engineering Geology, Vol. 84, pp. 48 - 69, 2006.

[Kimura1988] Kimura, K. Passive cooling effect of a massive vernacular house examined by field measurements under summer conditions in Japan. Proceedings of the 6th International PLEA Conference, Porto, pp. 765 - 779, 1988.

[Kleespies1994] Kleespies, T., Huber, A.L. Wärmeschutz und Feuchteverhalten von Lehmbaustoffen, Solararchitektur, Forschungsgruppe Lehmbau. 1994.

[Kouakou2009] C.H. Kouakou, J.C. Morel Strength and elasto-plastic properties of non-industrial building materials manufactured with clay as a natural binder. Applied Clay Science, Vol. 44, N° 1-2, pp. 27 - 34, 2009.

[Laurent1984] Laurent, J. Quenard, D. Sallée, H. Caractérisation thermique du matériau terre. Actes de colloques – Modernité de la construction en terre, 10-11-12 octobre 1984, pp. 67 - 88, 1984.

[Laurent1985] Laurent J.-P. La durabilité des protections sur terre stabilisée: l'expérience des 'murets Dreyfus' de Dakar. Rapport de synthèse CSTB, Programme interministériel Rexcoop, 88 p., 1985.

[Laurent1986] Laurent, J-P. Contribution à la caractérisation thermique des milieux poreux granulaires : optimisation d'outils de mesure « in-situ » des paramètres thermiques, application à l'étude des propriétés thermiques du matériau terre. Thèse, INPG Grenoble, 226 p., 1986.

[Laurent1987] Laurent J.-P. Propriétés thermiques du matériau terre. Cahiers du CSTB, Vol. 279, N° 2156, 1987.

[Lewis2000] Lewis, J.A. Colloidal Processing of Ceramics. Journal of the American Ceramic Society,Vol 83, N°10, pp. 2341 - 2359, 2000.

[Lourenço2008] Lourenço, S. D. N., Gallipoli, D., Toll, D. G., Augarde, C. E. Evans, F. D. Medero, G. M. Calibrations of a high suction tensiometer. Géotechnique, Vol. 58, N° 8, pp. 659 - 668, 2008.

[Maniatidis2003] Maniatidis, V., Walker, P.J. A review of rammed earth construction. Report for DTi Partners in Innovation Project 'Developing Rammed Earth for UK Housing'. Natural Building Technology Group, University of Bath, Bath. 2003.

[Maniatidis2007] Maniatidis, V., Walker, P., Heath, A., and Hayward, S. Mechanical and thermal characteristics of rammed earth. B.V. Venkatarama Reddy, Monto Mani, International Symposium on Earthen Structures, 22-24 August 2007, Bangalore, India, pp. 205 - 211, 2007.

[Maniatidis2008] Maniatidis, V., Walker, P.J. Structural capacity of rammed earth in compression. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 20, N° 3, pp. 230 - 238, 2008.

[Martin2010] Martin, S., Mazarron, F.R., Cañas, I. Study of thermal environment inside rural houses of Navapalos (Spain): The advantages of reuse buildings of high thermal inertia. Construction and Building Materials, Vol. 24, pp. 666 - 676, 2010.

[Mesbah1999] A. Mesbah, J. C. Morel et M. Olivier Comportement des sols fins argileux pendant un essai de compactage statique: détermination des paramètres Pertinents. Materials and Structures, Vol. 32, pp. 687 - 694, 1999.

[Meukam2003] P. Meukam, A. Noumowe, Y. Jannot, R. Duval Caractérisation thermophysique et mécanique de briques de terre stabilisées en vue de l'isolation thermique de bâtiment. Materials and Structures, Vol. 36, pp. 453 - 460, 2003.

[Middleton1987] Middleton G.F., Schneider L.M. Earth-wall construction – Bulletin 5, 4th ed. National Building Technology Centre, Sydney 1987.

[Miriel1996] Miriel, J., Marmoret, L., t'Kint Roodenbeke, A., Quéneudec, M. Comportement thermique de parois en bauge mécanisée. Etude en situation réelle dans le cas d'une architecture climatique. Energie Solaire et Environnement, Agadir, 4-5 juillet, pp. 128 - 132, 1996.

[Mollion2009] Mollion, V. Etude du comportement mécanique du pisé. Mémoire de master, ENTPE, 115 p., 2009.

[Morel2002] Morel, J. C., Pkla, A. A model to measure compressive strength of compressed earth blocks with the '3 points bending test'. Construction and Building Materials, Vol. 16, N° 5, pp. 303 - 310, 2002.

[Morel2003] Morel J.-C., P'kla A., Di Benedetto H. Essai in situ sur blocs de terre comprimée, Interprétation en compression ou traction de l'essai de flexion en trois points. Revue française de génie civil, Vol. 7, N° 2, pp. 221 - 237, 2003.

[Morel2007] Morel, J-C, Pkla, A, Walker, P, Compressive strength testing of compressed earth blocks. Construction and Building Materials, Vol. 21, N° 2, pp. 303 - 309, 2007.

[Morel2011] Morel, J-C, Kouakou, C-H. Performances mécaniques de l'adobe. 3èmes Echanges Transdisciplinaires sur les Constructions en Terre Crue, Table ronde de Toulouse, pp. 489 - 497, 2011.

[Mueller2002] Mueller, U., Simon, S. Preliminary Tests and Experiments on Adobe Mixtures. Rapport Projet Terra, Getty Conservation Institute, 12 p., 2002.

[Nowamooz2011] Nowamooz, H., Chazallon, C. Finite element modelling of a rammed earth wall. Construction and Building Materials, Vol. 25, N° 4, pp. 2112 - 2121, 2011.

[NF EN 1015-11] Méthodes d'essai des mortiers pour maçonnerie - Partie 11 : détermination de la résistance en flexion et en compression du mortier durci. 2000.

[NF EN ISO 12572] Hygrothermal performance of building materials and products - Determination of water vapour transmission properties. AFNOR, 2001.

[NF EN 1745] Maçonnerie et éléments de maçonnerie - Détermination des valeurs thermiques de calcul. AFNOR, Novembre 2002.

[NF EN 413-2] Ciment à maçonner - Partie 2 : méthodes d'essais. 2006.

[NF P18-451] Bétons. Essais d'affaisseme nt, AFNOR, décembre 1981.

[NF P94-068] Sols : reconnaissance et essais - Mesure de la capacité d'adsorption de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux - Détermination de la valeur de bleu de méthylène d'un sol ou d'un matériau rocheux par l'essai à la tache. 1998.

[NF XP P13-901] Blocs de terre comprimée pour murs et cloisons. Définitions – spécifications – méthodes d'essai – conditions de réception. AFNOR, 2001.

[NTE E. 080] Adobe. Reglamento nacional de construcciones. Pérou, 1999.

[NZS 4297:1998] Engineering Design of Earth Buildings. New Zealand Standard, 1998.

[NZS 4298:1998] Materials ans workmanship for earth buildings. New Zealand Standard, 1998.

[Ogunye2002a] Ogunye, F. O., Boussabaine, H. Diagnosis of assessment methods for weatherability of stabilised compressed soil blocks. Construction and Building Materials, Vol. 16, N°3, pp. 163 - 172, 2002.

[Ogunye2002b] Ogunye, F. O., Boussabaine, H. Development of a rainfall test rig as an aid in soil block weathering assessment. Construction and Building Materials, Vol. 16, N°3, pp. 173 - 180, 2002.

[Ola1987] Ola, S.A. Thermal conductivity of compressed lateritic soil blocks. 9th regional conference for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Lagos, sept.1987, pp. 41 - 48, 1987.

[Olivier1994] Olivier, M. Le matériau terre, compactage, comportement, application aux structures en blocs de terre. Thèse, INSA Lyon, 1994.

[Olivier1997] M. Olivier, A. Mesbah, Z. El Gharbi, J. C. Morel Mode opératoire pour la réalisation d'essais de résistance sur blocs de terre comprimée. Materials and Structures, Vol. 30, pp. 515 - 517, 1997.

[Pirat2012] P-E. Pirat, R. Filloux. Etude de l’effet d’échelle sur le matériau terre. Projet d'Initiation à la Recherche et au Développement, INSA-Lyon, 2012.

[P'kla2000] P'kla, A., Morel, J.C., Mesbah, A. Comportement d'un muret en blocs de terre comprimée sollicité en compression simple. Terra 2000, Proceedings of the 8th International Conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, Devon, UK, May 2000, pp. 164 - 168, 2000.

[P'kla2002] P'kla, A. Caractérisation en compression simple des blocs de terre comprimée (BTC) : application aux maçonneries "BTC-Mortier de terre". Thèse, INSA Lyon, 242 p., 2002.

[P'kla2003] Pkla A., Mesbah A., Rigassi V., Morel J.C. Comparaison de méthodes d'essais de mesures des caractéristiques mécaniques des mortiers de terre. Materials and Structures, Vol. 36, pp. 108 - 117, 2003.

[Reddy1987] Venkatarama Reddy, B.V., Jagadish, K.S. Spray erosion studies on pressed soil blocks. Building and Environment, Vol. 22, N° 2, pp. 135 - 140, 1987.

[Reddy1993] Venkatarama Reddy, B.V., Jagadish, K.S. The static compaction of soils. Géotechnique, Vol. 43, N° 2, pp. 337 - 341, 1993.

[Rigassi1995] Rigassi, V. Compressed earth blocks, vol. 1: manual of production. Braunschweig, Allemagne: Friedrich Vieweg & Sohn, 1995.

[Robiquet1983] Robiquet, P. Un nouvel essai de retrait – Facteurs influençant le phénomène de retrait. Thèse, ENPC 107, 1983.

[Smith1985] C.W. Smith, A. Hadas, J. Dan, H. Koyumdjisky Shrinkage and Atterberg limits in relation to other properties of principal soil types in Israel. Geoderma, Vol. 35, N° 1, pp. 47 - 65, 1985.

[TS 2514] Turquie. Kerpiç Bloklar ve Yapım Kuralları (earthen bloc production and construction). Türk Standartları Enstitüsü, 1977.

[Tuomaala1995] Tuomaala, P., Rahola, J. Combined air flow and thermal simulation of buildings. Building and Environment, Vol. 30, N° 2, pp. 255 - 265, 1995.

[Utz2004] Utz, R. Stabilisation of loess clay syrfaces in the archeological excavations at the example of the Terracotta army of Qin Shihuangdi. Thèse, Ludwig-Maximilian University, Munich, 168 p., 2004!.

[VanDamme2001] Van Damme, H. L'eau et sa représentation. In: COUSSY O., FLEUREAU J-M. Mécanique des sols non saturés. Hermès Science Publications, pp. 23-68, 2002.

[VanGenuchten1980] Van Genuchten, M.T.A. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soils Science Society of America Journal, Vol. 44, N° 5, pp. 892 - 898, 1980.

[Vega2011] Vega, P., Juan, A., Guerra, M.I., Morán, J.M., Aguado, P.J., Llamas, B. Mechanical characterisation of traditional adobes from the north of Spain. Construction and Building Materials, Vol. 25, pp. 3020 - 3023, 2011.

[Velde2008] Velde, B. Formation of Earthen Materials. 0, Terra Literature Review. An Overview of Research in Earthen Architecture Conservation The Getty Conservation Institute, Los Angeles 2008, pp. 15-20.

[Volhard2008] Volhard F.. 0, Leichtlehmbau – Alter Baustoff – neue Technik, 6. Auflage, C.F. Müller, 2008 146 p.

[Volhard2009] Volhard F., Röhlen U.0, Lehmbau Regeln. Begriffe – Baustoffe – Bauteile. 3, überarbeitete Auflage Dachverband Lehm e.V. (Hrsg.), 2009.

[Walker1995a] Walker, P.J. Strength, Durability and Shrinkage Characteristics of Cement Stabilised Soil Blocks. Cement and Concrete Composites, Vol. 17, pp. 301 - 310, 1995.

[Walker1997] Walker, P.J. Stace, T. Properties of some cement stabilised compressed earth blocks and mortars. Materials and Structures, Vol. 30, pp. 545 - 551, 1997.

[Walker2000a] Walker, P. Review and experimental comparison of erosion tests for earth blocks. Terra 2000, Proceedings of the 8th International Conference on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, Devon, UK, May 2000, pp. 176 - 181, 2000.

[Walker2001] Walker, P. The Australian earth building handbook. Standards Australia, 2001.

[Walker2004] Walker, P.J. Strength and erosion characteristics of earth blocks and earth block masonry. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 16, N° 5, pp. 497 - 506, 2004.

[Walker2005] P. Walker, R. Keable, J. Martin, V. Maniatidis.. 0, Rammed Earth : Design and Construction Guidelines BRE Bookshop, Watford 2005.

[Wessling1974] Wessling, F.C. Thermal energy storage in adobe and in stone structures. ASME Publications, 1974.

[Wibart2010] Wibart, F. Etude de faisabilité, Caractérisation du Mélange. Mémoire de master, ENTPE 78, 2010.

[Yetgin2008] Yetgin, S., Çavdar, Ö., Çavdar, A. The effects of the fiber contents on the mechanic properties of the adobes. Construction and Building Materials, Vol. 22, N° 3, pp. 222 - 227, 2008.

ANNEXE 2

Livrable 2+3 – Caractérisations hygrométriques, mécaniques et thermiques des matériaux types

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

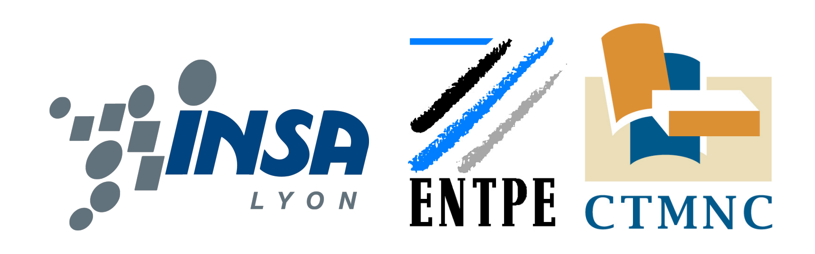
Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 2+3
Caractéristiques hygrométriques et mécaniques des terres naturelles

Décembre 2013



Sommaire

1 Introduction 5
2 Caractérisation granulométrique et compaction 5
3 Caractérisations hygrométriques 8
3.1 Cinétiques de séchage 8
3.1.1 Séchage 3D 8
3.1.2 Séchage 1D 8
3.2 Isothermes d'adsorption 11
3.3 Comportement mécanique 12
3.3.1 Comportement mécanique des matériaux secs 12
3.3.2 Influence de l'hygrométrie 14



1 Introduction

Ce livrable reprend les résultats de caractérisations granulométriques, hygrométriques, mécaniques et thermiques effectuées pour les terres naturelles sélectionnées dans le projet : les fines argilo-calcaire (AC0100), la terre à pisé de Brézins et la terre rouge de Royans. Ces résultats sont issus du rapport d'activités de l'ENTPE pour le projet C2D2-BAE.

2 Caractérisation granulométrique et compaction

Le travail a été orienté pour cette première année d'une part sur la caractérisation de terres naturelles et d'autre part sur l'étude de mélanges avec de la chènevotte de ces mêmes terres. Ces matières premières ont été choisies car elles sont utilisées dans le domaine de la construction en terre crue : il s'agit de la Terre à Pisé du Dauphiné (TP) et la Terre Rouge de Royan (TR). Enfin, un dernier matériau, déchet d'un procédé industriel de l'un des partenaires du projet, est également considéré, il s'agit d'une terre fine argilo-calcaire qui sera dans la suite notée AC0100 ou AC.

Les analyses ont porté sur la caractérisation granulaire réalisée par granulométrie par tamisage et par sédimentométrie, sur l'estimation de la surface spécifique des particules fines à partir de l'essai au bleu de méthylène et sur la compactabilité des terres par détermination du besoin en eau et la masse volumique sèche correspondante par compactage Proctor. La figure 1 présente les distributions granulaires des 3 terres et leurs caractéristiques granulaires sont rassemblées dans le tableau.1. La courbe granulométrique présentée est la moyenne de deux essais lorsqu'ils sont cohérents. Elle est obtenue par lavage des grains de taille supérieure à 80µm et par sédimentométrie pour les grains de taille inférieure à 80µm. La terre AC0100 est la plus fine avec une taille de grain maximale à 100 µm, la Terre Rouge est à 3 mm et la terre à pisé à 10 mm A leur différence de taille de grain max se combinent des proportions variables en particules fines et la nature différente des argiles contenues par chacune des 3 terres.

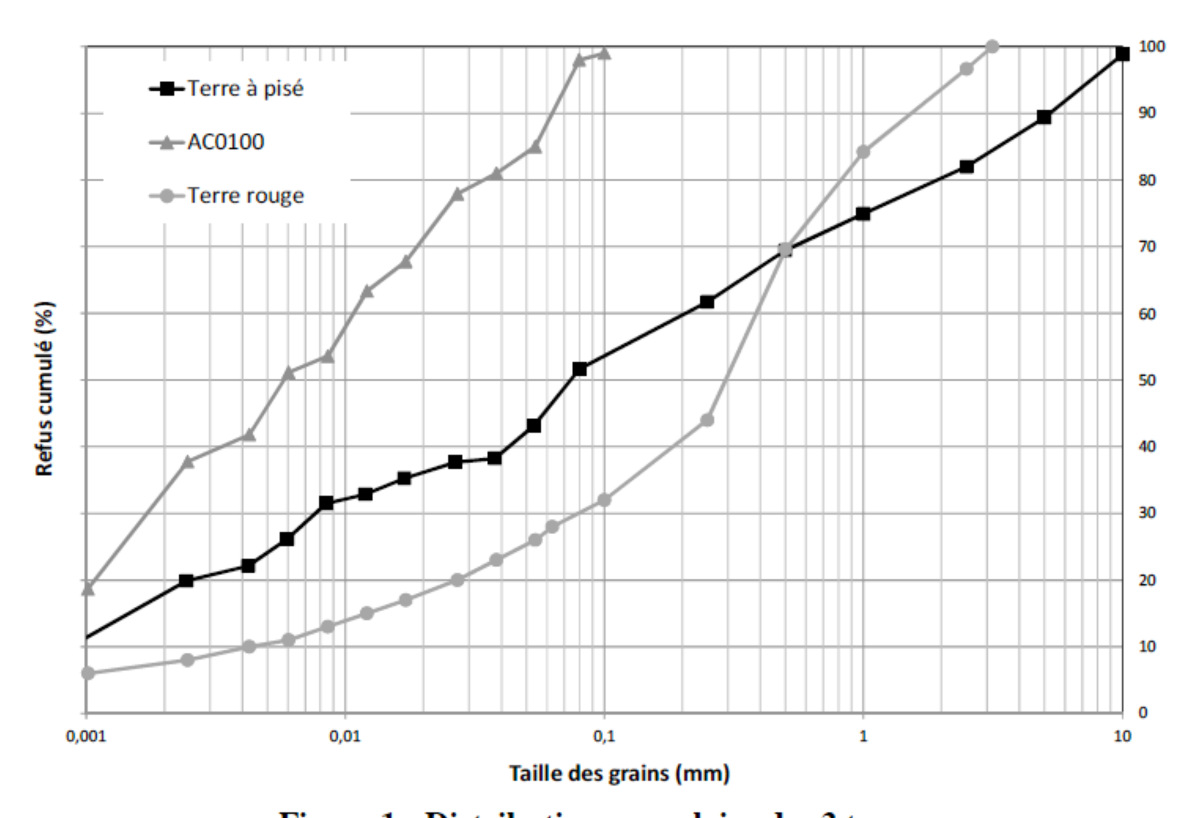


Figure 1 : Distribution granulaire des 3 terres

	Terre		
	Pisé	Rouge	AC0100
Taille grain max (mm)	10	3	0,1
Fraction 0-100μm (%)	53	32	100
Fraction 0-10μm (%)	35	15	55

Tableau 1 : Caractéristiques granulaires des 3 terres

Fraction 0 à 100µm	VBs (g/100g)	S.S (m^2/g)
Terre à pisé	1,5	31,5
Terre rouge	2,3	48,3
AC0100	1,5	21,5

Tableau 2 : Résultats d'essai au bleu (VBs) pour la fraction 0-100μm des 3 terres et calcul de la surface spécifique

La surface spécifique indiquée dans le tableau 2 est obtenue par calcul, en considérant que le bleu de méthylène est réparti par couche d'une simple épaisseur de molécule.

La figure 2 résume les résultats de l'essai Proctor pour les 3 terres. La Terre Rouge se distingue particulièrement par sa faible quantité d'eau et sa forte masse volumique optimale atteinte, près de 2350kg/m3. Cette faible quantité d'eau, environ 8%, pour atteindre la masse volumique optimale, est due à l'arrangement granulaire des grains denses de la Terre Rouge avec une proportion de 0-100µm plus faible que la terre à Pisé et bien sûr que l'AC0100. Les compacités, rassemblées dans le tableau 3, permettent de comparer des matériaux dont la nature des granulats est différente. Le calcul de la compacité est basé sur des mesures au pycnomètre hélium pour les fractions 0 à 100µm et par pycnométrie à l'eau pour les grains supérieurs à 100µm. Elles ne sont quant à elles pas très éloignées pour la Terre Rouge et la Terre à Pisé. Ceci est dû aux grains denses contenus dans la Terre Rouge alors que la Terre à Pisé est constituée de grains plus poreux et légers.

Les essais réalisés sur les terres retenues pour le projet illustrent la diversité des terres utilisables pour la construction en terre crue. Les terres analysées présentent à la fois des différences granulaires (tab.1) et des surfaces développées bien différentes comme le montrent les essais au bleu (tab.2) et les surfaces spécifiques calculées. Cela se traduit par des résultats à l'essai Proctor avec des optimum très différents (figure.2) : plus la teneur en fines particules est élevée, plus la demande en eau est élevée et ce pour des natures de fines pas trop éloignées.

Quand la nature des fines conduit à une surface développée très proche comme c'est le cas pour les terres à pisé et AC0100, la différence de proportion fines/squelette conduit à des teneurs en eau à l'optimum Proctor éloignées car la demande en eau du mélange total est en majeure partie liée à la présence de fines particules, leur nature et leur proportion dans le mélange.

Les distributions granulaires différentes des terres et leurs demandes en eau par voie de conséquence, conduisent à des matériaux présentant des microstructures et des réseaux poreux différents. Ces microstructures variées devraient conduire à des comportements hydriques et mécaniques différents.

Les essais réalisés portent sur la fraction fine des matériaux (0-100 µm). Des données complémentaires sont nécessaires notamment pour caractériser plus précisément la fraction 0 à 10 µm. Pour cela, il convient d'abord de séparer cette fraction puis de mener des essais au bleu de

méthylène et de déterminer la surface spécifique par la méthode BET. L'essai du 8 ou essai de traction humide peut également apporter des indications sur la cohésion à l'état humide du matériau.

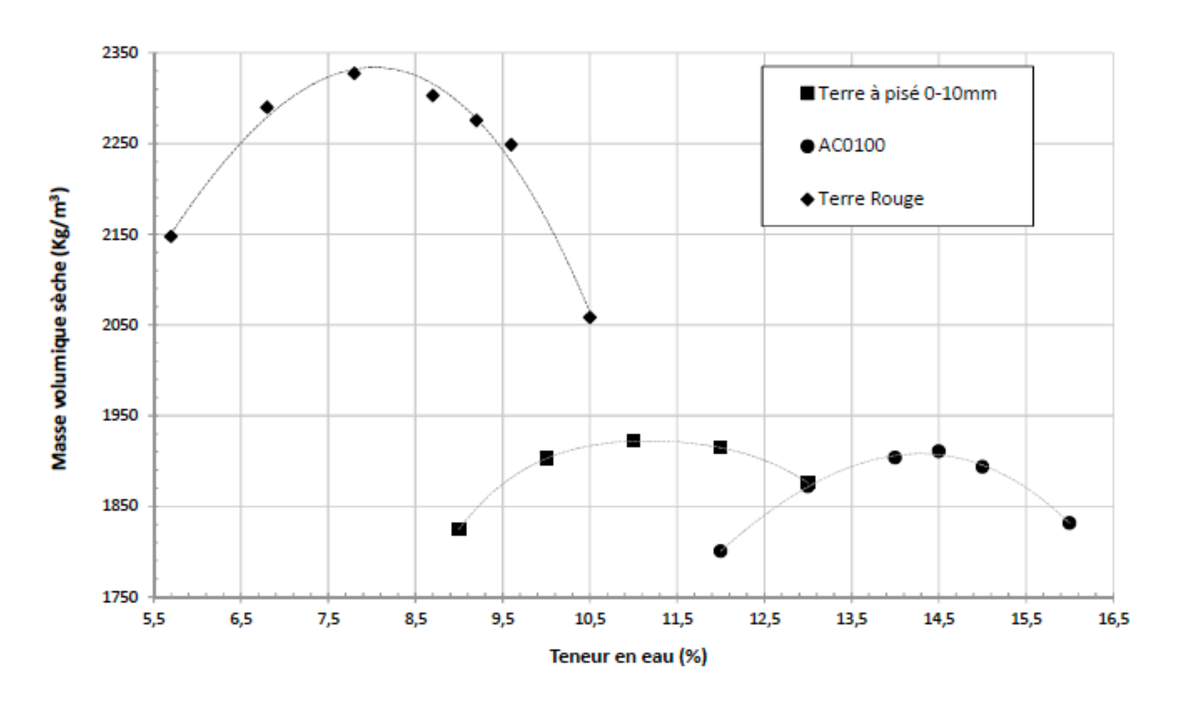


Figure 2 : Résultats de l'essai Proctor



Vue 1 : Eprouvettes Ø 11cm et H 22cm de la Terre à pisé, la Terre Rouge et l'AC0100 compactées.

	AC0100	Terre à Pisé	Terre Rouge
Masse volumique réelle des granulats (g/cm^3)	2,69	2,30	2,65
Masse volumique réelle pour OPC* (g/cm^3)	1,94	1,95	2,30
Compacité	**0,72**	**0,85**	**0,87**

OPC : optimum Proctor

Tableau 3 : Calcul de la compacité pour les 3 terres à l'optimum Proctor.

3 Caractérisations hygrométriques

3.1 Cinétiques de séchage

3.1.1 Séchage 3D

Les échantillons cylindriques une fois démoulés et laissés au laboratoire à l'air libre sont en phase de séchage « 3D », c'est-à-dire que toutes les faces sont libres. La masse de ces éprouvettes est suivie afin d'évaluer l'impact de la présence de chènevotte, du type de terre et du temps sur les transferts d'eau au sein des mélanges. Ces résultats montrent des différences significatives sur les temps de séchage et de stabilisation des éprouvettes.

Les trois terres naturelles (avec toutes leurs fractions granulaires), mises en oeuvre par compactage Proctor à une teneur optimale (optimum Proctor) conduisent de manière classique à des éprouvettes avec une masse volumique sèche maximale. Cependant, la comparaison avec la terre AC0100 a été rendue impossible en raison d'une fissuration apparue en cours de séchage, fissuration qui modifie les surfaces d'échange.

Entre la Terre à Pisé et la Terre Rouge présentées figure 11, la Terre Rouge est plus rapide à évacuer son eau et atteindre son état d'équilibre. Une première explication est à chercher, comme évoqué précédemment, en lien avec les teneurs en fines et ultrafines particules des terres mais également avec leur nature.

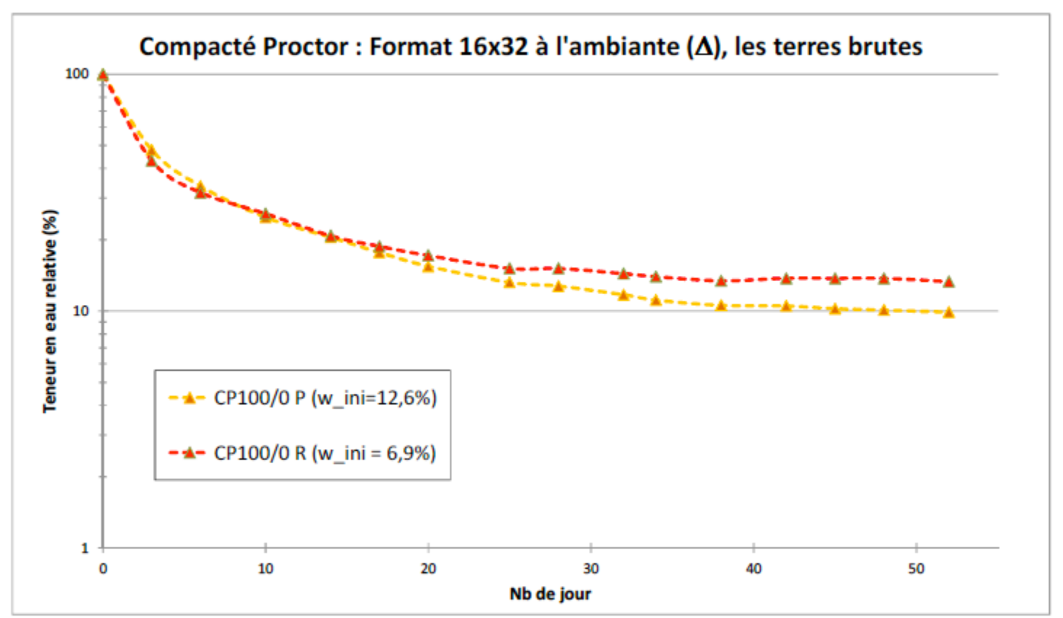


Figure 11 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour les trois terres brutes compactées à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et base log.

3.1.2 Séchage 1D

Afin d'améliorer cette étude, une nouvelle série d'éprouvettes a été suivi avec un séchage unidirectionnel cette fois, appelé séchage 1D : seules les 2 faces correspondant à la plus grande des dimensions de l'éprouvette sont libres et permettront l'évacuation de l'eau contenue dans le matériau. Afin d'exacerber les phénomènes de séchage, un séchage unidirectionnel, appelé séchage 1D, a été initié avec une nouvelle série d'éprouvettes. La figure 12 illustre les formats d'éprouvettes pour les deux types de séchage utilisés et les ratios surface/volume correspondants. Il apparait clairement que lors du séchage 3D les échanges de surface sont prépondérants. Le séchage 1D est alors plus

pertinent pour rendre compte des phénomènes de transport internes liés aux réseaux poreux. Cette nouvelle série a également été suivie plus précisément par un plus grand nombre de mesures afin de finement identifier les étapes de séchage.

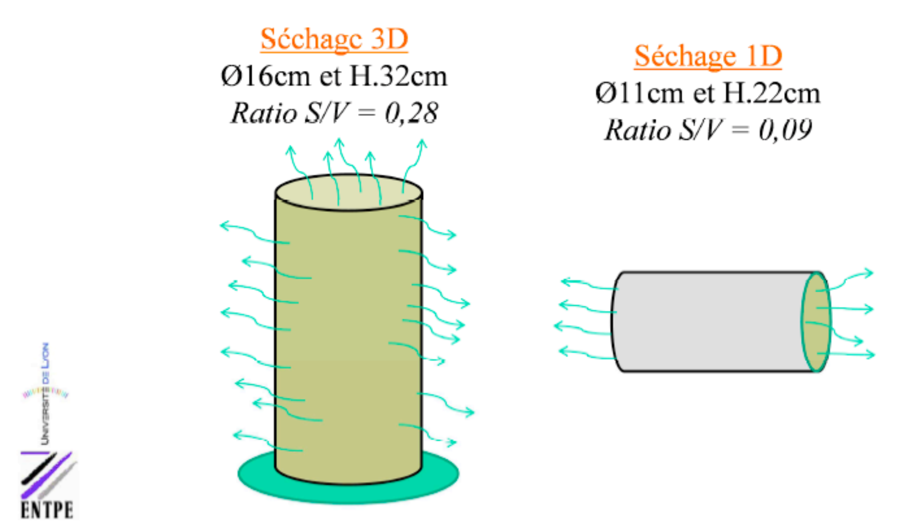


Figure 12 : Formats d'éprouvette lors des essais de séchage 3D et séchage 1D

La figure 13 présente l'évolution de la teneur en eau relative pour l'AC0100 et la vitesse de départ d'eau relative. La courbe d'évolution de la vitesse de départ d'eau montre clairement 3 phases, plus distinctement que lors de l'étude du séchage 3D. Les phases identifiables coïncident avec les phases typiques énoncées dans la littérature et présentées sur la figure 14 :

- La première phase correspond à une période pour laquelle la vitesse de départ d'eau est importante et quasi constante. Cette phase, appelée « régime évaporatif », correspond au départ de l'eau de surface où très facilement accessible.
- La seconde phase correspond à une période pour laquelle la vitesse de départ d'eau est décroissante. Le processus d'assèchement progressif de la surface externe est piloté par les mécanismes de transfert capillaire de l'eau. Phase appelée « régime capillaire ».
- La troisième phase correspond à une période avec le taux le plus faible de départ d'eau. Cette période se caractérise par l'installation d'une zone sèche et l'enfoncement progressif du front d'évaporation à l'intérieur du matériau. Période appelée « régime récessif ».

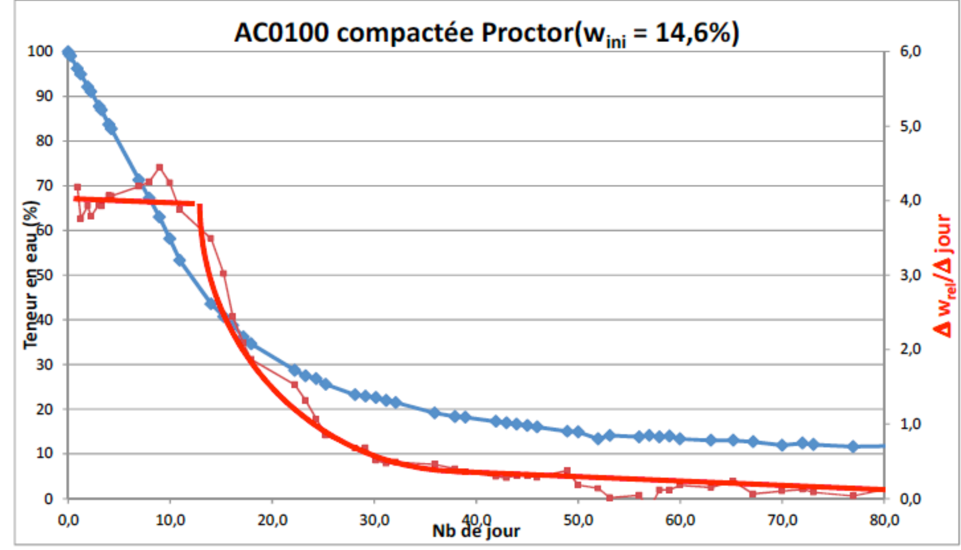


Figure 13 : Courbe d'évolution du séchage 1D de l'AC0100 compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et de la vitesse relative.

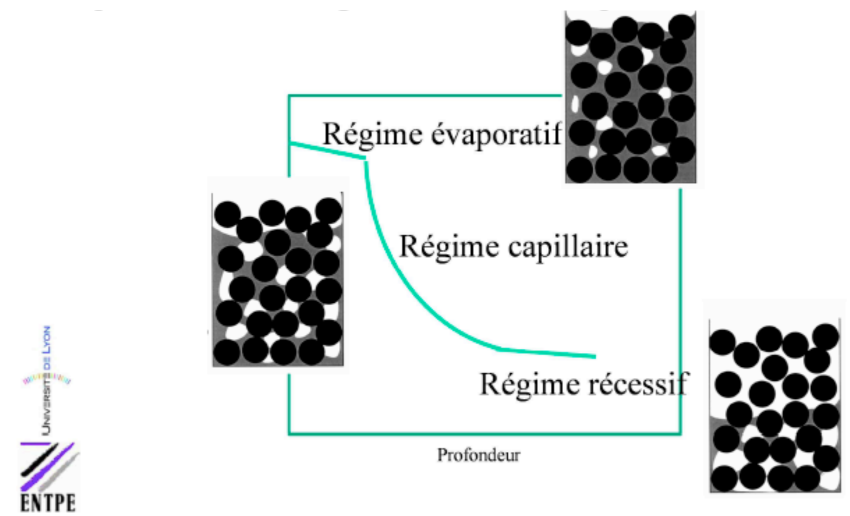


Figure 14 : Vitesse de départ d'eau en fonction de sa profondeur, lors du séchage d'un matériau poreux. Adapté de Chauvet [Chauvet2009] et Le Bray [LeBray1997]

La figure 15 présente l'évolution de la teneur relative en eau et de la vitesse de départ d'eau en fonction du temps pour la Terre à Pisé compactée, avec deux conditions expérimentales : des conditions régulées à 20°C et 50%HR et les conditions du laboratoire pendant l'été 2012 (plus chaudes et sèches que les conditions régulées). On retrouve les 3 phases de séchage, comme pour l'AC0100, pour les deux ambiances d'essai. Les conditions expérimentales influencent la première phase de séchage, le régime évaporatif, car celui-ci est dépendant du gradient du couple température/humidité relative avec l'échantillon très chargé en humidité : plus le gradient est marqué plus les vitesses d'évaporation sont grandes. Les phases 2 et 3 du séchage semblent ne pas être affectées par les conditions expérimentales, ce qui semble logique car les mécanismes qui pilotent ces phases sont les processus de transport interne liés aux réseaux poreux des matériaux.

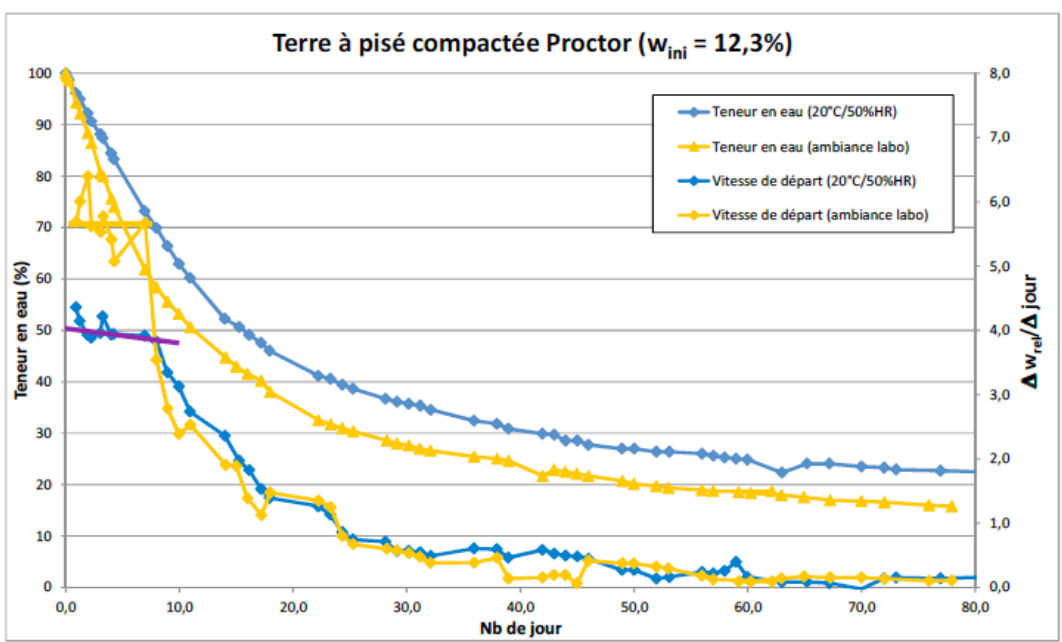


Figure 15 : Courbe d'évolution du séchage 1D de la Terre à Pisé compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et de la vitesse relative dans les conditions du laboratoire et dans les conditions régulées à 20°C et 50%HR.

La figure 16 présente l'évolution de la vitesse de départ d'eau en fonction du temps pour l'AC0100 compactée, avec deux conditions expérimentales : des conditions régulées à 20°C et 50%HR et les conditions du labo pendant l'été 2012 (plus chaudes et sèches que les conditions régulées). On retrouve les 3 phases de séchage et une même influence des deux ambiances d'essai que pour la Terre à Pisé, essentiellement visible sur la première phase.

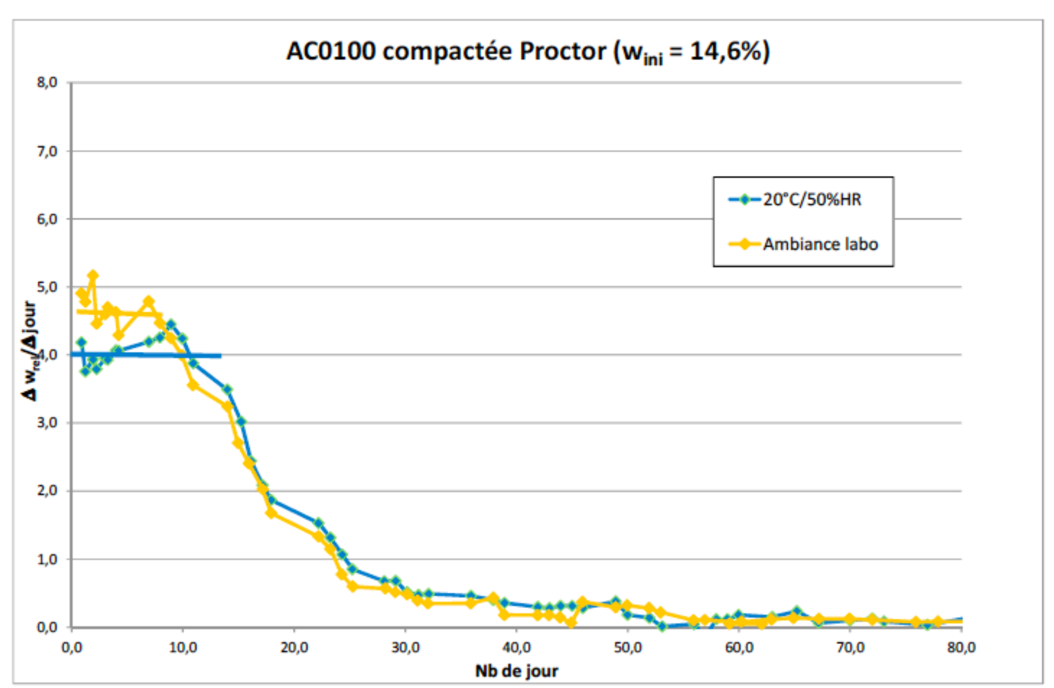


Figure 5 : Courbe d'évolution du séchage 1D de l'AC0100 compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la vitesse relative de départ d'eau dans les conditions du laboratoire et dans les conditions régulées à 20°C et 50%HR.

3.2 Isothermes d'adsorption

Déterminer un isotherme de sorption consiste à suivre les variations de teneur en eau d'échantillon de différents matériaux lors de l'essai d'adsorption/désorption. L'adsorption consiste à établir la courbe à partir d'un matériau sec, alors que la désorption mesure le phénomène inverse et se base à partir d'un matériau saturé sous 100 % HR.

La figure 21 présente les résultats d'adsorption pour les trois terres sans chanvre. Les courbes sont très proches et très peu de différences liées à la mise en oeuvre. Ce dernier point peut s'expliquer étant donné que l'eau introduite à la mise en oeuvre et partie au cours du séchage laisse des pores assez grossiers qui ne participent vraisemblablement pas à l'absorption. Des échantillons de matériaux dispersés peuvent présenter une porosité différente dans les pores les plus fins majoritairement responsables de l'adsorption, mais n'ont pas été inclus dans ces essais.

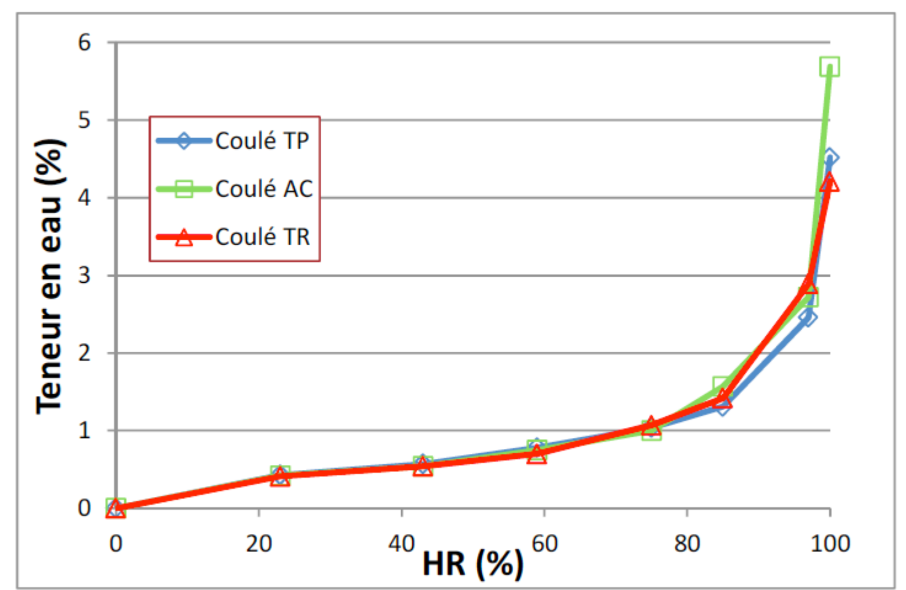


Figure 21 : Résultats de teneur en eau pour les terres pures mises en œuvre par coulage.

4 Comportement mécanique

4.1 Comportement mécanique des matériaux secs

Le comportement mécanique des terres est déterminé à partir d'essais de compression simple sur éprouvettes cylindriques. Les courbes contrainte / déformation sont présentées ci-après.

A partir des courbes contrainte / déformation, les grandeurs caractéristiques suivantes sont déterminées :
- Module quasi élastique ou module d'Young, c'est la pente initiale quasi linéaire du comportement,
- Résistance à la compression simple, niveau maximal de contrainte qui est atteint,
- Niveau de déformation obtenu pour la contrainte maximale atteinte.

Les éprouvettes cylindriques, Ø 16cm et H 32cm ou Ø 11cm et H 22cm, sont testées en compression à l'aide d'une presse électrohydraulique Instron1273 équipée d'un capteur de force de 50kN ou 250kN dont la traverse se déplace de 5 mm/min pour les éprouvettes Ø 16cm et H 32cm ou 3,5 mm/min pour les éprouvettes Ø 11cm et H 22cm de terre et chanvre.

La vitesse de montée en charge est de 0,35mm/min pour les éprouvettes Ø 11cm et H 22cm de terre pure. Pour comparaison, Barras [Barras2010] a utilisé pour ses travaux une vitesse de 3 mm/min pour les mélanges de terres et chanvre et une vitesse de 0,4mm/min pour la terre pure et Mollion [Mollion2009] une vitesse de 1,2mm/min pour la terre pure.

Un système d'acquisition automatique permet d'obtenir les valeurs du déplacement de la presse, et de la force appliquée (en kN). En se rapportant à la section et à la hauteur initiale de l'éprouvette avant essai, on en déduit les valeurs des contraintes (σ) et de la déformation axiale totale (ε). La courbe $\sigma = f(\varepsilon)$, permet alors de déterminer le module d'Young E total et si rupture il y a, la contrainte maximale (σmax) et la déformation maximale correspondant à cette contrainte.

Pour déterminer un module d'Young E sans prendre en compte les problèmes de frettage aux extrémités de l'éprouvette, les éprouvettes sont équipées de 3 capteurs de type extensomètre qui ont permis de mesurer le déplacement axial (dai) au niveau du tiers central de l'éprouvette. Les 3 capteurs de type extensomètres ont été positionnés au niveau du centre de l'éprouvette et espacés de 120° les uns des autres. Ils ont été fixés directement sur la surface latérale de l'éprouvette à l'aide d'élastiques. L'écart entre les deux extrémités de ces capteurs est de 8,75 cm, ce qui représente un

peu plus du tiers de l'éprouvette. Ces capteurs ont une plage de mesure limitée à 5 mm. Les extensomètres sont mis en place avant le début de l'essai.

La figure 25 montre l'effet de la quantité d'eau à la mise en oeuvre sur la résistance à la compression de la Terre Rouge mise en oeuvre par compaction, caractérisée après traitement à 50°C. La compaction est de type Proctor pour les faibles quantités d'eau (5,7 et 7,8%) et très légère (quelques chocs sur le moule) pour la quantité d'eau élevée (15,7%). La quantité d'eau de 7,8% correspond à l'optimum Proctor et permet d'atteindre une masse volumique sèche proche de 2350kg/m3.

La résistance mécanique est quasiment divisée par deux pour un échantillon mis en oeuvre avec une quantité d'eau inférieure à l'optimum Proctor alors que sa masse volumique est peu diminuée et son retrait, déjà faible à l'optimum, est divisé par 2. La mise en oeuvre à cette quantité d'eau très faible et ce niveau d'énergie de compaction, ne permet pas un contact suffisant des particules. Lorsque la quantité d'eau est doublée, la résistance mécanique n'est diminuée que de 18% mais le retrait est quasiment multiplié par 10. Ce peut être un choix de mise en oeuvre retenue pour faciliter la réalisation de pièces tel que des petites briques car les échantillons préparés n'ont pas montré de fissuration.

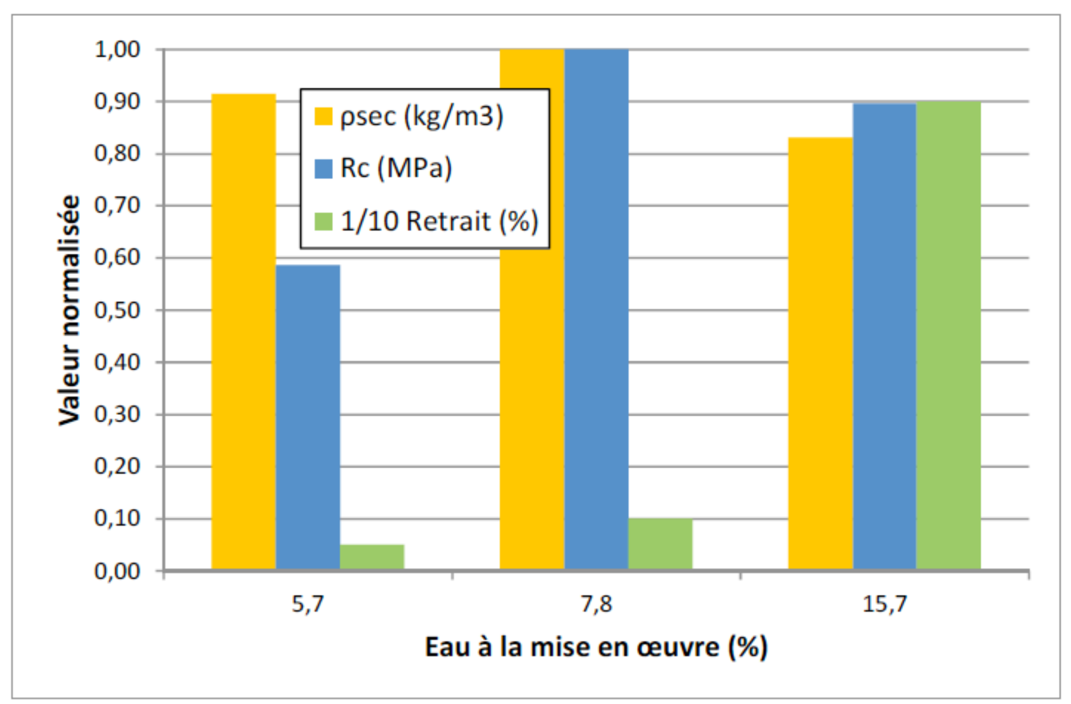


Figure 7 : Expression normalisée de la masse volumique sèche, la résistance à la rupture et le 1/10 du retrait pour la Terre Rouge compactée.

L'effet de la quantité d'eau à la mise en oeuvre sur la résistance à la compression de la Terre à Pisé a également été caractérisé après traitement à 50°C. La mise en oeuvre est réalisée par compaction de type Proctor pour la quantité d'eau correspondant à l'optimum (12,5%) et très légère (quelques chocs sur le moule) pour la quantité d'eau élevée (21,2%).

Le tableau 10 rassemble les caractéristiques physiques et la résistance mécanique des deux mélanges. La résistance à la rupture est pratiquement divisée par trois alors qu'elle est faiblement diminuée pour la Terre Rouge. Le retrait est multiplié par 5 pour la Terre à Pisé alors qu'il est multiplié par 9 pour la Terre Rouge.

Terre à pisé	dispersant	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	w_{essai} (%)	ρ_{sec} (kg/m3)		Retrait	R_c (MPa)		E_{local} (MPa)
					moy.	écart-type	%	moy.	écart-type	moy.
CP 100	-	3	21,2	0,7	**1750**	*21*	1,1	**1,8**	*0,1*	2800
CP 100	-	3	12,5	0,7	**1950**	*20*	0,2	**4,8**	*0,1*	6400

Tableau 10 : Caractéristiques physiques et résistance mécanique de la Terre à Pisé mise en œuvre à deux quantités d'eau.

L'effet de la quantité d'eau à la mise en oeuvre est donc de nature différente selon les terres, en raison de leur constitution granulaire et le type / proportion des argiles. Prédire l'effet de la quantité d'eau reste donc délicat et une caractérisation reste nécessaire.

4.2 Influence de l'hygrométrie

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a été évaluée pour la Terre à Pisé mise en oeuvre par compaction à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Les teneurs en eau des éprouvettes sont obtenues par des traitements différents qui vont de l'état frais sans perte d'eau après la mise en oeuvre, jusqu'à l'état cuit à 200°C pour déshydrater totalement les argiles. A la température de 200°C toutes les natures d'argiles sont déshydratées mais elles ne sont pas déshydroxylées, c'est-à-dire que l'eau libre est partie mais pas l'eau de constitution.

La figure 29 présente les courbes contrainte/déformation pour les échantillons après différents traitements et la figure 30 présente les résistances à la rupture en fonction de la teneur en eau au moment de l'essai. La résistance à la rupture augmente depuis l'état humide après la mise en oeuvre jusqu'à l'état sec après traitement à 105°C, en raison d'une teneur en eau de plus en plus faible et des forces capillaires de plus en plus fortes. Aux forces capillaires s'ajoutent les forces de frottement entre les grains, sensibles également à la teneur en eau, et vraisemblablement une cristallisation des sels dissous.

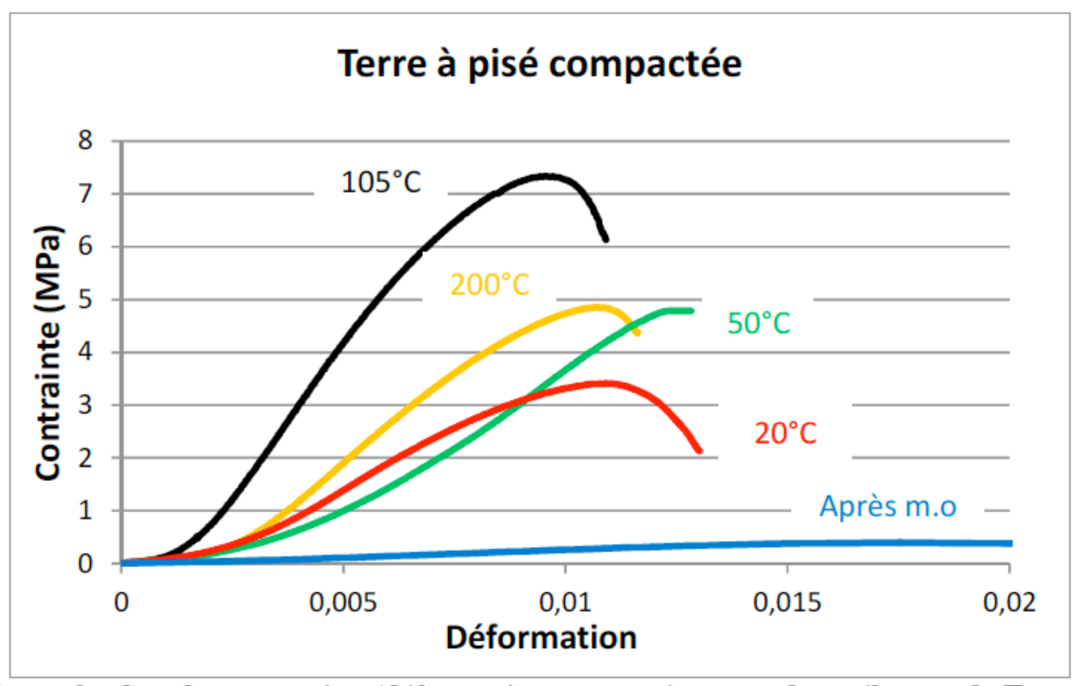


Figure 9 : Courbes contrainte/déformation comparées pour des mélanges de Terre à Pisé à plusieurs teneurs en eau. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage Proctor (CP) à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor.

A la température de 105°C, il subsiste encore une part d'eau libre retenue par les argiles. Cette quantité d'eau est variable selon le type d'argile et il faut atteindre environ 150°C pour totalement déshydrater tous les types les types d'argile. Un traitement à 200°C permet une totale déshydratation des argiles. La fig 30 montre son effet sur la terre à pisé : la résistance à la compression est du niveau de celle après un traitement à 50°C, donc relativement élevée. Cet essai confirme que les forces capillaires ne sont responsables que d'une partie de la résistance mécanique.

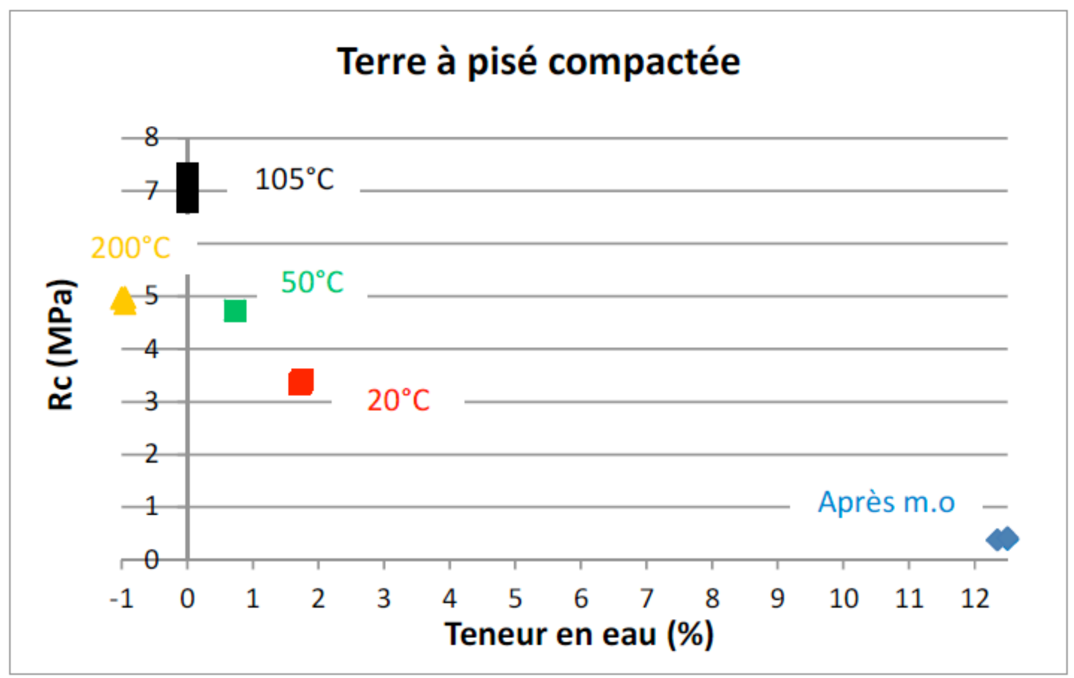


Figure 10 : La résistance à la compression en fonction de la teneur en eau, pour des mélanges de Terre à Pisé. Trois points sont représentés pour chaque teneur en eau.

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a également été évaluée pour un mélange de Terre à Pisé avec du gravier et du sable, dans la continuité des travaux menés par P-E Pirat et R. Filloux à l'INSA-GCU. Ce mélange a été élaboré pour augmenter la compacité du matériau et diminuer les risques de fissuration, en utilisant le modèle d'Andreasen. La figure 31 présente les différentes distributions granulaires des matériaux et du modèle. La mise en oeuvre a été réalisée par compaction à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Les résultats montrent des éprouvettes d'environ 1950kg/m3 pour la Terre à Pisé et d'environ 2100kg/m3 pour le mélange 532 (50% Terre à Pisé + 30% gravier 4-11mm + 20% sable 0-4mm).

On retrouve le même comportement que précédemment avec la Terre à Pisé, un maximum de résistance à la compression après un traitement à 105°C (figure 32). La dispersion des résultats pour les échantillons traités à 50°C est inhabituelle et provient vraisemblablement d'un défaut d'homogénéité lors de la mise en oeuvre.

Le mélange 532 est plus dense que la terre à pisé pure, 2100 contre 1950kg/m3, et pourtant le mélange 532 montre des résistances à la compression plus faible que la terre à pisé. Ceci est dû à une proportion d'argiles et autres colloïdes divisée de moitié dans le mélange avec gravier et sable. Le mélange 532 a donc augmenté sa compacité et sa densité en incorporant des agrégats denses et inertes, aux dépends de sa cohésion en diminuant sa partie la plus fine responsable de la cohésion. On retrouve ici des observations faites par M. Moevus dans le livrable 1 et par M. Hall [Hall2003], le gain de masse volumique n'est pas gage de gain de résistance mécanique pour une terre donnée.

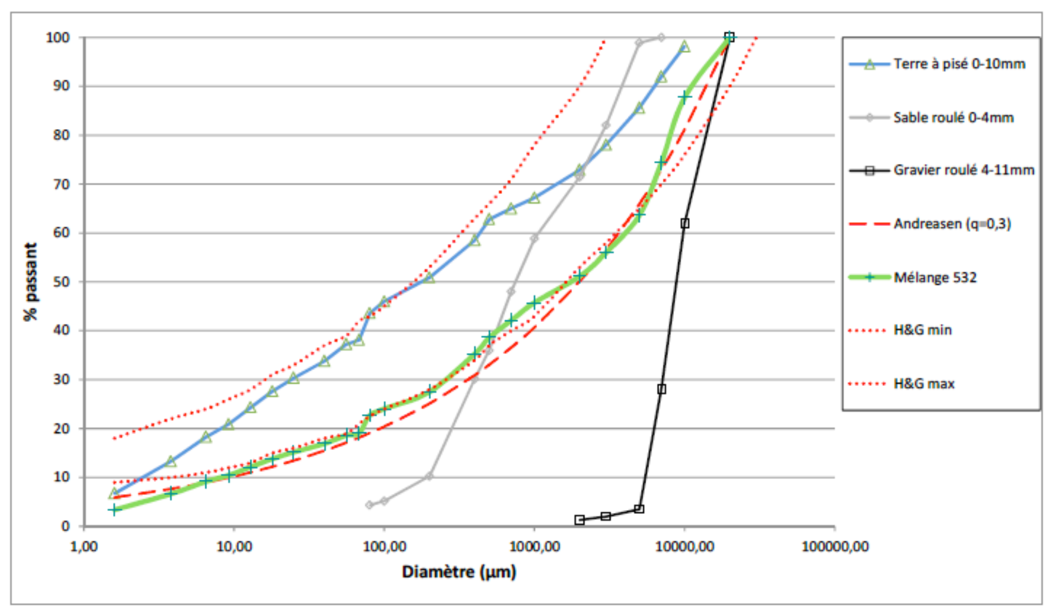


Figure 11 : Distributions granulaires des différents agrégats, du mélange 532, du modèle Andreasen et des limites préconisées pour le pisé par Houben et Guillaud.

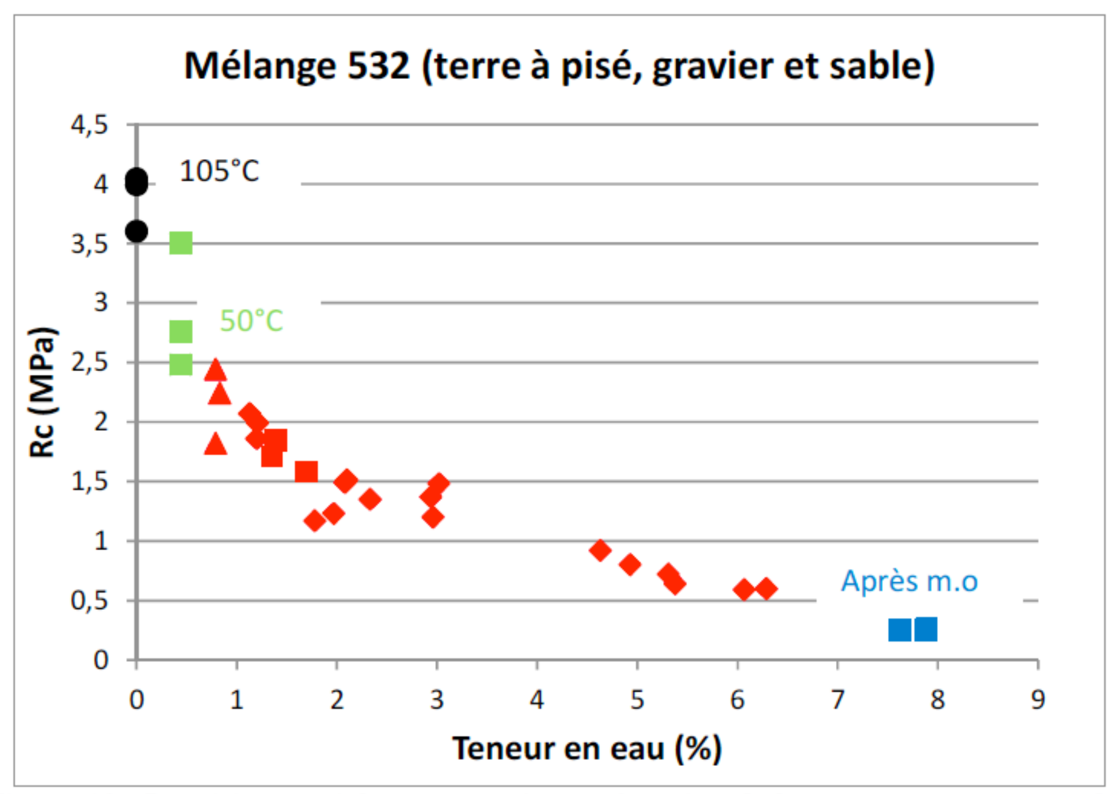


Figure 12 : La résistance à la compression en fonction de la teneur en eau, pour des mélanges 532 (Terre à Pisé, gravier et sable).

5 Conductivité thermique

La terreprésente une sensibilité à l'eau qui a des conséquences sur son comportement thermique. En effet, sous des variations de conditions hydriques ambiantes, la terre absorbe de la vapeur, qui peut se condenser sous forme d'eau liquide. Ceci se traduit par un gain de masse dans le matériau. Or, l'eau liquide présente une conductivité thermique trente fois supérieure à celle de l'air sec. Sa présence peut donc fortement affecter la conductivité thermique globale des matériaux.

Des mesures de conductivité thermique sont réalisées sur des échantillons de terre compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Après préparation, les échantillons sont conservés en sac plastique étanche quelques jours avant la première mesure afin de s'assurer de l'homogénéité de l'humidité dans les échantillons. Les échantillons sont déballés et laisser à l'air libre un à deux jours après la mesure de conductivité thermique, afin de diminuer leur teneur en eau par séchage. Les échantillons sont alors remis en sac plastique étanche pendant plusieurs jours pour homogénéiser l'humidité dans les échantillons avant la mesure suivante. La teneur en eau au moment de la mesure de conductivité est déterminée par une perte à 105°C sur deux prélèvements effectués après la mesure.

Le graphe de la figure 42 présente la conductivité thermique de la terre en fonction de sa teneur en eau. Le graphe montre une dépendance linéaire de la conductivité thermique avec la teneur en eau pour la Terre à Pisé et pour la terre AC0100. La chaleur transmise par conduction dans le matériau montre une transmission accrue grâce à l'eau présente dans le matériau en raison des ponts hydriques plus conducteurs que l'air.

La terre à pisé semble plus sensible à l'humidité, vraisemblablement en lien avec sa localisation dans le matériau, peut-être plus finement répartie dans l'AC0100. En effet, la Terre à Pisé contient une plus faible proportion de très fines particules (0 à 10µm) et en particulier d'argiles, donc de particules capables d'absorber l'eau. L'eau non absorbée par les argiles pourrait créer des ponts hydriques en plus grande quantité.

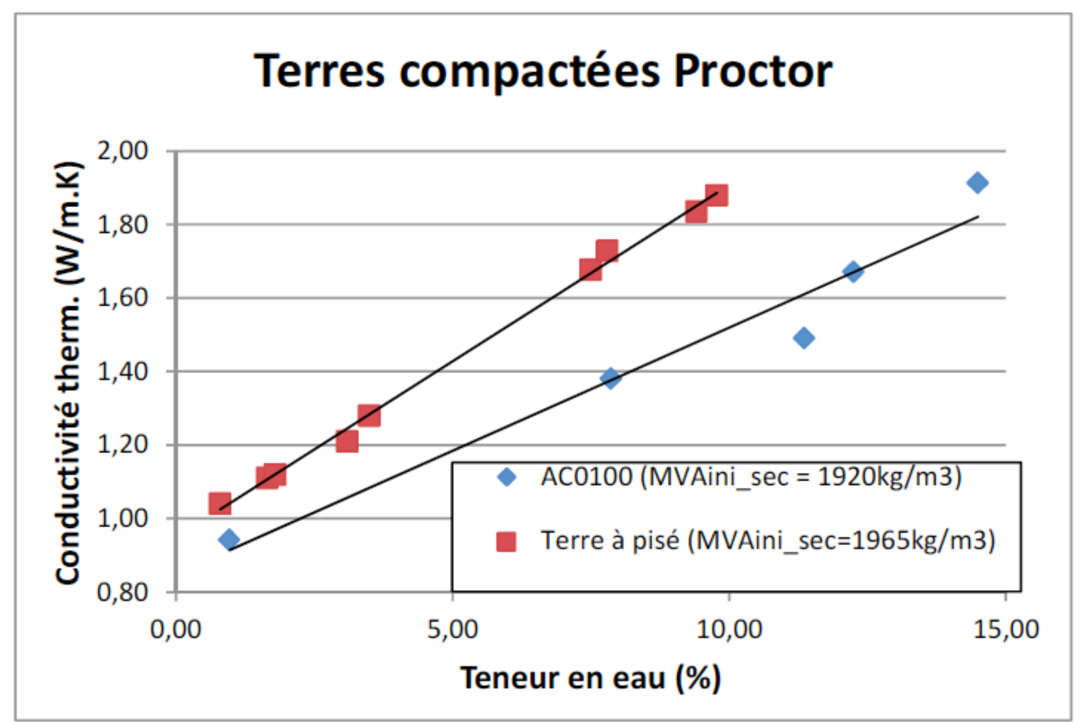


Figure 42 : Evolution de la conductivité thermique de la terre à pisé et de l'AC0100 en fonction de la teneur en eau. Chaque point est la moyenne d'au moins 6 mesures.

6 Bibliographie

[Barras2010] Barras C., Contribution à l'élaboration d'un mélange terre – chanvre, approches expérimentale et théorique, Travail de Fin d'Etude, Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Université de Lyon, Vaulx-en-Velin, Juin 2010.

[Boutin1996] Boutin, C. Conductivité thermique du béton cellulaire autoclavé : modélisation par méthode auto-cohérente, Matériaux et Constructions, 1996, Vol. 29, p. 609-615.

[Chauvet2009] Chauvet, F. Effet des films liquides en évaporation. Thèse MEGeP-INSA. Université de Toulouse, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 2009, 152 p.

[Filloux2012] Filloux R., Pirat P-E. Etude de l'effet d'échelle sur le matériau terre. Mémoire de PIRD, INSA de Lyon, 95 p., 2012.

[Hall2003] Hall M., Djerbib Y. Rammed earth sample production: context, recommendations and consistency. Construction and Building Materials vol.18, 2004, pp 281–286

[LeBray1997] Le Bray, Y. Contributions à l'étude du changement de phase liquide-vapeur en milieux poreux. Simulations numériques sur réseaux de pores. Thèse INSA. Université de Toulouse, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 1997, 275 p.

[Mollion2009] Mollion, V. Etude du comportement mécanique du pisé. Mémoire de master, ENTPE, 115 p., 2009.

ANNEXE 3

Livrable 4 – Formulation et performances mécaniques et thermiques de composites terre – chanvre

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

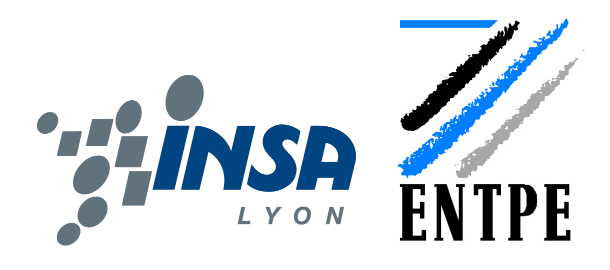
Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 4
Formulation et performances mécaniques et thermiques de composites terre-chènevotte

Décembre 2013







École Nationale
des Travaux Publics de l'État

Programme C2D2

Béton d'Argile Environnemental

Rapport final



Direction de la Recherche

Département Génie Civil et Bâtiment

Laboratoire Géomatériaux

courriel : lionel.ronsoux@entpe.fr

rue Maurice Audin
69518 Vaulx-en-Velin Cedex
téléphone : +33 (0)4 72 04 70 66
télécopie : +33 (0)4 72 04 71 56
http://www.entpe.fr

Septembre 2013

Lionel Ronsoux

Sommaire

1. Contexte de l'étude 4
2. Démarche de l'étude 4
3. Caractérisation des trois terres naturelles et du chanvre 5
3.1 Les terres naturelles 5
3.2 Le chanvre 8
4. Préparation des mélanges et réalisation d'éprouvettes 11
5. Suivi des teneurs en eau pendant le séchage 16
5.1 Séchage 3D 16
5.2 Séchage 1D 21
6. Détermination des isothermes de sorption 25
7. Comportement mécanique en compression uniaxiale de mélanges terre et chanvre 30
7.1 Comportement mécanique des matériaux secs 32
7.1.1 Les terres pures 33
7.1.2 Les mélanges de terre et chanvre 35
7.2 Comportement mécaniques des matériaux humides 38
8. Mesures thermiques 42
8.1 Conductivité thermique des matériaux secs 44
8.1.1 Dispositifs expérimentaux 44
8.1.2 Conductivité thermique des matériaux secs 45
8.2 Modélisation par la méthode auto-cohérente 47
8.2.1 Principe 47
8.2.2 Application au chanvre sec en vrac. 48
8.2.3 Application à la Terre à Pisé sèche et à l'AC0100. 50
8.3 Conductivité thermique des matériaux humides 52
8.4 Conclusions 53
9. Essais hygrothermiques des murs-éprouvettes 54
9.1 Dispositif expérimental 54
9.1.1 Réalisation des murs-éprouvettes 54
9.1.2 Mise en place des murs dans l'enceinte duo 55
9.1.3 Capteurs de mesure 56
9.2 Comportement des murs soumis aux sollicitations hygrothermiques 57

9.2.1 Description de l'essai statique 57
9.2.2 Répétabilité des essais 60
9.3 Comportement des murs soumis aux sollicitations hygrothermiques 60
9.3.1 Influence de la mise en œuvre par couche 60
9.3.2 Influence de la formulation 64
9.4 Conclusions 67
10. Références bibliographiques 68

1. Contexte de l'étude

Le Département Génie Civil et Bâtiment de l'ENTPE est devenu le Laboratoire Génie Civil et Bâtiment en 2012. Nous conservons l'acronyme DGCB présent à l'origine du projet.
Les travaux du DGCB de l'ENTPE s'inscrivent essentiellement dans deux tâches du projet :

- Tâche 2 : Influence de la densité, de l'organisation du milieu poreux et de l'hygrométrie sur les propriétés mécaniques et thermiques,
- Tâche 4 : Elaboration de nouveaux matériaux composites terre / fibres végétales.

2. Démarche de l'étude

L'étude se scinde en deux grands axes de travail liés aux matériaux d'essais :

- Le premier a pour but d'isoler et de maitriser les phénomènes de défloculation pour une mise en œuvre optimisée puis de coagulation pour favoriser la montée en cohésion en travaillant sur des matériaux modèles. Cet axe consiste à mener des essais avec des argiles pures et des mélanges avec des constituants calibrés ou normalisés. Cet axe est conduit essentiellement au sein de MATEIS-INSA ;

- Le second axe a pour but de travailler avec des terres naturelles de nature différente, et pour certaines déjà utilisées dans le domaine de la construction en terre crue. L'idée est ici tout d'abord de caractériser précisément ces matières premières puis de formuler des mélanges avec des particules végétales issues du chanvre, l'objectif est de combiner de manière optimale le liant et la résistance de ces terres à la porosité et la souplesse de la chènevotte. Cet axe est celui suivi au sein du DGCB-ENTPE au travers des travaux associés aux taches 2 et 4.

Concernant les travaux engagés à l'ENTPE, dans un premier temps, les terres naturelles ont été caractérisées, d'un point de vue granulométrie, teneur en particules fines, et optimum Proctor comme déjà détaillé dans le rapport à mi-parcours.

Ensuite des mélanges de terre et chènevotte ont été testés. Des échantillons ont été préparés avec plusieurs dosages et selon différentes mises en œuvre afin de réaliser des éprouvettes. En cours de séchage et après séchage, les éprouvettes ont été caractérisées thermiquement.

L'étape finale envisagée, après la caractérisation des éprouvettes, consiste à étudier le comportement de structures de plus grandes dimensions. Pour cela, des murs de taille adaptée aux essais, surface d'environ $1m^2$ et d'épaisseur 20cm ont été réalisés pour caractériser les transferts hygrothermiques au travers du matériau.

3. Caractérisation des trois terres naturelles et du chanvre

3.1 Les terres naturelles

Le travail a été orienté pour cette première année d'une part sur la caractérisation de terres naturelles et d'autre part sur l'étude de mélanges avec de la chènevotte de ces mêmes terres. Ces matières premières ont été choisies car elles sont utilisées dans le domaine de la construction en terre crue : il s'agit de la Terre à Pisé du Dauphiné (TP) et la Terre Rouge de Royan (TR). Enfin, un dernier matériau, déchet d'un procédé industriel de l'un des partenaires du projet, est également considéré, il s'agit d'une terre fine argilo-calcaire qui sera dans la suite notée AC0100 ou AC.

Les analyses ont porté sur la caractérisation granulaire réalisée par granulométrie par tamisage et par sédimentométrie, sur l'estimation de la surface spécifique des particules fines à partir de l'essai au bleu de méthylène et sur la compactabilité des terres par détermination du besoin en eau et la masse volumique sèche correspondante par compactage Proctor.

La figure 1 présente les distributions granulaires des 3 terres et leurs caractéristiques granulaires sont rassemblées dans le tableau.1. La courbe granulométrique présentée est la moyenne de deux essais lorsqu'ils sont cohérents. Elle est obtenue par lavage des grains de taille supérieure à 80µm et par sédimentométrie pour les grains de taille inférieure à 80µm.
La terre AC0100 est la plus fine avec une taille de grain maximale à 100 µm, la Terre Rouge est à 3 mm et la terre à pisé à 10 mm A leur différence de taille de grain max se combinent des proportions variables en particules fines et la nature différente des argiles contenues par chacune des 3 terres.

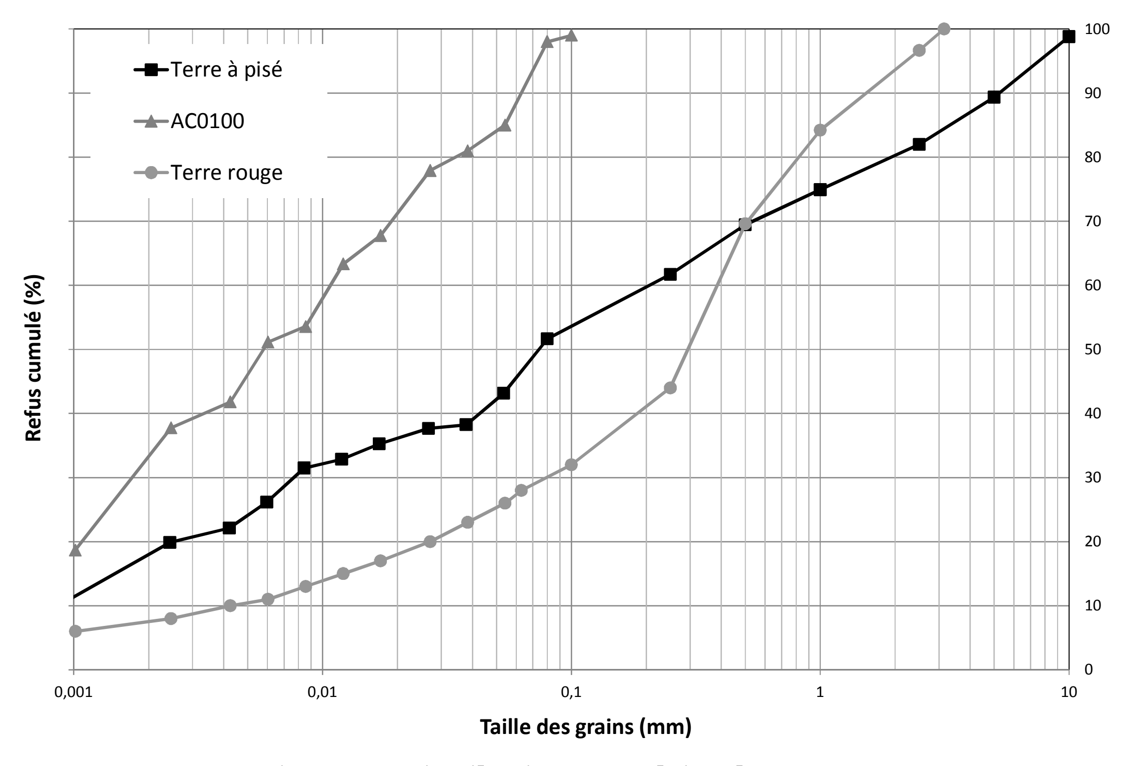


Figure 1 : Distribution granulaire des 3 terres

	Terre		
	Pisé	Rouge	AC0100
Taille grain max (mm)	10	3	0,1
Fraction 0-100µm (%)	53	32	100
Fraction 0-10µm (%)	35	15	55

Tableau 1 : Caractéristiques granulaires des 3 terres

Fraction 0 à 100µm	**VBs (g/100g)**	**S.S (m^2/g)**
Terre à pisé	1,5	31,5
Terre rouge	2,3	48,3
AC0100	1,5	21,5

Tableau 2 : Résultats d'essai au bleu (VBs) pour la fraction 0-100µm des 3 terres et calcul de la surface spécifique

La surface spécifique indiquée dans le tableau 2 est obtenue par calcul, en considérant que le bleu de méthylène est réparti par couche d'une simple épaisseur de molécule.

La figure 2 résume les résultats de l'essai Proctor pour les 3 terres. La Terre Rouge se distingue particulièrement par sa faible quantité d'eau et sa forte masse volumique optimale atteinte, près de 2350kg/m^3. Cette faible quantité d'eau, environ 8%, pour atteindre la masse volumique optimale, est due à l'arrangement granulaire des grains denses de la Terre Rouge avec une proportion de 0-100µm plus faible que la terre à Pisé et bien sûr que l'AC0100.
Les compacités, rassemblées dans le tableau 3, permettent de comparer des matériaux dont la nature des granulats est différente. Le calcul de la compacité est basé sur des mesures au pycnomètre hélium pour les fractions 0 à 100µm et par pycnométrie à l'eau pour les grains supérieurs à 100µm. Elles ne sont quant à elles pas très éloignées pour la Terre Rouge et la Terre à Pisé. Ceci est dû aux grains denses contenus dans la Terre Rouge alors que la Terre à Pisé est constituée de grains plus poreux et légers.

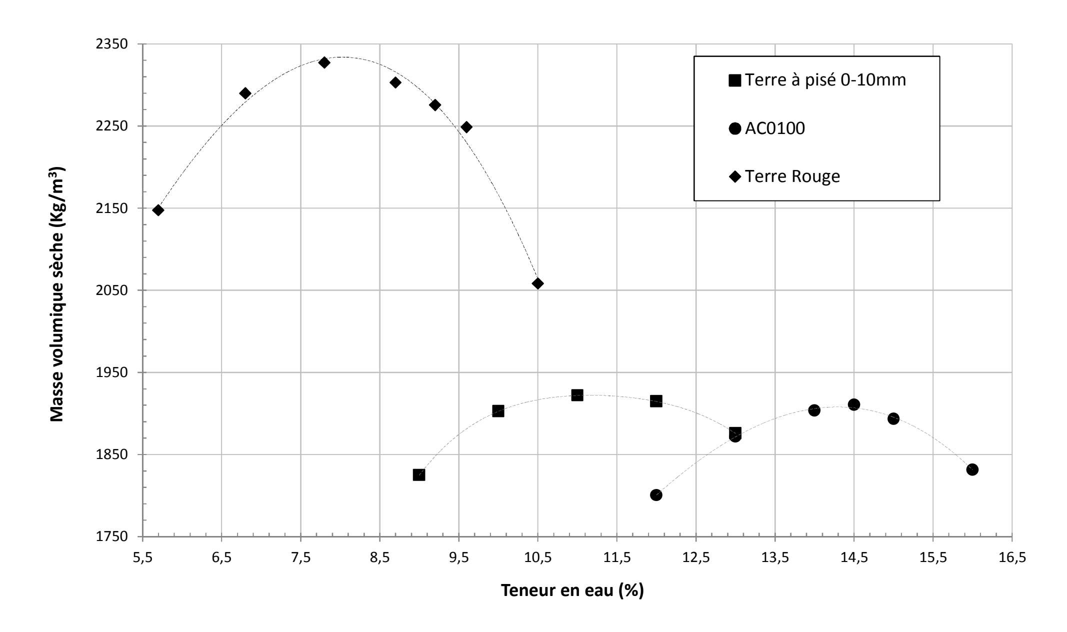


Figure 2 : Résultats de l'essai Proctor



Vue 1 : Eprouvettes Ø 11cm et H 22cm de la Terre à pisé, la Terre Rouge et l'AC0100 compactées.

	AC0100	Terre à Pisé	Terre Rouge
Masse volumique réelle des granulats (g/cm^3)	2,69	2,30	2,65
Masse volumique réelle pour OPC* (g/cm^3)	1,94	1,95	2,30
Compacité	**0,72**	**0,85**	**0,87**
OPC : optimum Proctor			

Tableau 3 : Calcul de la compacité pour les 3 terres à l'optimum Proctor.

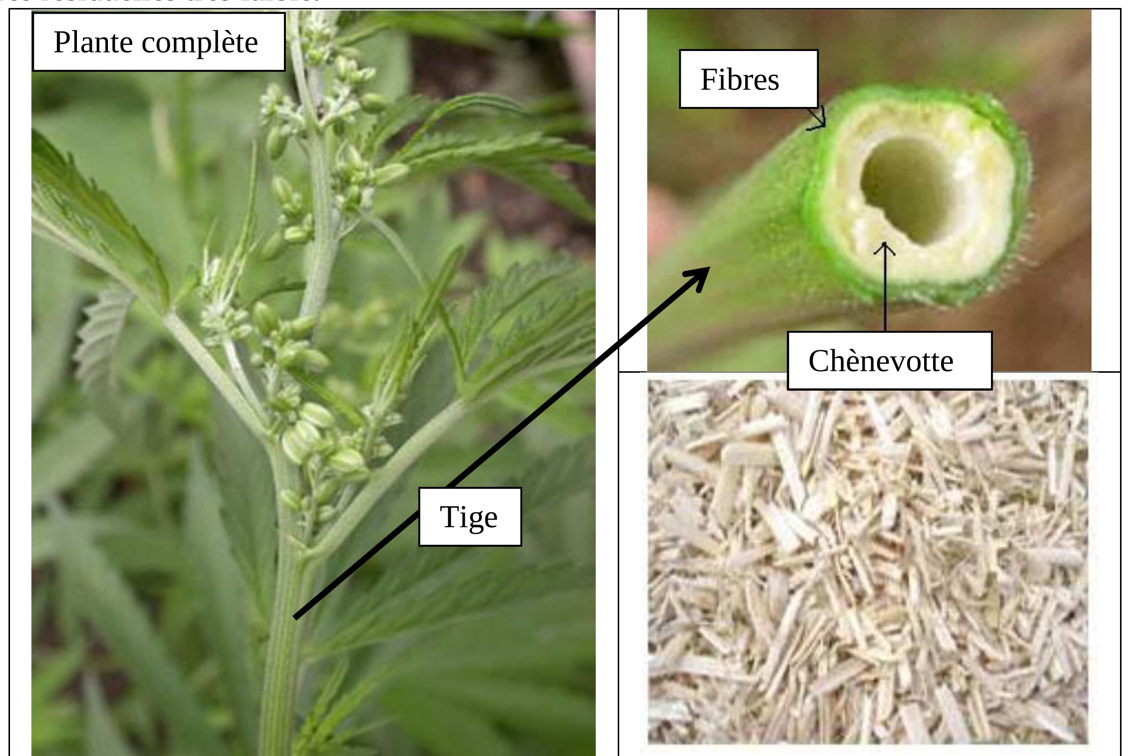
Les essais réalisés sur les terres retenues pour le projet illustrent la diversité des terres utilisables pour la construction en terre crue. Les terres analysées présentent à la fois des différences granulaires (tab.1) et des surfaces développées bien différentes comme le montrent les essais au bleu (tab.2) et les surfaces spécifiques calculées. Cela se traduit par des résultats à l'essai Proctor avec des optimum très différents (figure.2) : plus la teneur en fines particules est élevée, plus la demande en eau est élevée et ce pour des natures de fines pas trop éloignées.

Quand la nature des fines conduit à une surface développée très proche comme c'est le cas pour les terres à pisé et AC0100, la différence de proportion fines/squelette conduit à des teneurs en eau à l'optimum Proctor éloignées car la demande en eau du mélange total est en majeure partie liée à la présence de fines particules, leur nature et leur proportion dans le mélange.
Les distributions granulaires différentes des terres et leurs demandes en eau par voie de conséquence, conduisent à des matériaux présentant des microstructures et des réseaux poreux différents. Ces microstructures variées devraient conduire à des comportements hydriques et mécaniques différents.

Les essais réalisés portent sur la fraction fine des matériaux (0-100 µm). Des données complémentaires sont nécessaires notamment pour caractériser plus précisément la fraction 0 à 10 µm. Pour cela, il convient d'abord de séparer cette fraction puis de mener des essais au bleu de méthylène et de déterminer la surface spécifique par la méthode BET. L'essai du 8 ou essai de traction humide peut également apporter des indications sur la cohésion à l'état humide du matériau.

3.2 Le chanvre

La plante de chanvre récoltée puis séchée permet d'obtenir, après une première transformation, deux co-produits : des fibres et des particules de bois appelées chènevotte. C'est le résultat du broyage de la tige de la plante après défibrage (vue 2). La chènevotte pure fournie par La Chanvrière de l'Aude (LCDA) est la seule utilisée dans cette étude, car cette source est connue et bien caractérisée par des travaux antérieurs. De plus, il a été montré que ces caractéristiques présentent une bonne constance. En fonction du procédé de fabrication, il y a actuellement trois types : la chènevotte pure, la chènevotte mêlée à des fibres ou même le chanvre complet simplement broyé. La chènevotte utilisée est un produit pur avec un taux de fibres résiduelles très faible.



Vue 2 : De la plante de cannabis à la chènevotte

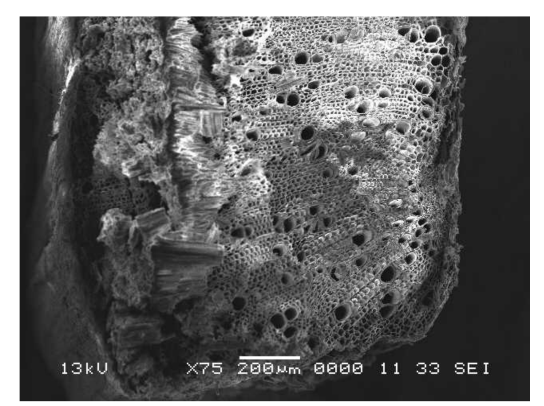
Les principaux constituants chimiques de la tige du chanvre sont la cellulose, les hémicelluloses et les lignines. Ces composants constituent de 80 à 90% de la masse de la tige sèche [Thygesen2006], leurs proportions sont présentées dans le tableau 4. On retrouve ces composés dans la filasse ainsi que dans la chènevotte.

% w/w	Cellulose	Hémicelluloses	Pectines	Lignines	Cires	Cendre	Protéines
Fibres	55	16	18	4	1	4	2
Chènevotte	44	18	4	28	1	2	3

Tableau 4 : Analyse des compositions chimiques des fibres et de la chènevotte d'après [Garcia1998]

Les agrégats de chènevotte se présentent sous la forme de particules parallélépipédiques, leurs dimensions moyennes sont de 2×0,5×0,2 cm [Cerezo2005]. Notons que les particules présentent une certaine variabilité. Par des méthodes d'analyse d'image, il est possible de préciser la distribution de taille des particules, notamment pour la longueur et la largeur [Samri2008].

Comme dans tous les végétaux, la tige du chanvre possède des capillaires de différentes tailles qui jouent un rôle de transmission de la sève le long de la tige. A l'état sec, ces capillaires sont vides et constituent la plus grande partie de la porosité des particules végétales. La vue ci-dessous (vue.3) présente les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la tige du chanvre.





Vue 3 : Microstructure de la tige du chanvre, observation d'une coupe transversale, d'après [Nguyen2010].

V (%)	V (m^3)		M (kg)	M (%)
78,7	0,787	**Air intra-particules**	0	0
21,3	0,213	**Bois**	320	100
100	1,000	**ρ_{sec} chanvre = 320 kg/m^3**	320	100

Tableau 5 : Composition massique et volumique de la chènevotte

V (%)	V (m^3)		M (kg)	M (%)
27,2	0,272	**Air intra-particules**	0	0
65,2	0,652	**Air inter-particules**	0	0
7,7	0,077	**Bois**	115	100
100	1,000	**ρ_{sec}vrac chanvre = 115 kg/m^3**	115	100

Tableau 6 : Composition massique et volumique du chanvre en vrac

La masse volumique en vrac de la chènevotte avoisine 110 kg/m3 et peut varier selon l'état de compactage et aussi les conditions d'ambiance [Cerezo2005] et [Arnaud2000a]. Dans cet état, sans compactage particulier, la chènevotte présente un arrangement peu dense des particules. L'air occupe 92% du volume total avec une répartition 1/3-2/3 entre air intra – granulaire (situé dans les particules) et air inter – granulaire (situé entre les particules) (tab 6). En effet, les particules de chènevotte, elles-mêmes, ont aussi une porosité élevée, de l'ordre de 78% (tab 5). Cet air emprisonné au sein des capillaires (avec deux tailles caractéristiques, 10 et 100µm) permet d'expliquer la très faible conductivité thermique de ce matériau. La conductivité thermique, mesurée par Cérezo [Cerezo2005] donne une valeur de 48 $mW.m^{-1}.K^{-1}$ pour une masse volumique apparente de 110 kg/m^3, c'est-à-dire très faible par rapport aux autres matériaux de construction.

Une autre caractéristique pour ce type de granulat poreux est sa capacité d'absorption d'eau : la micro - structure faite de fins capillaires au sein des particules permet un transport rapide d'eau liquide (vue.3). La chènevotte peut ainsi absorber jusqu'à 4 fois sa masse en eau. Cette absorption est beaucoup plus importante que celle des autres granulats légers utilisés dans la construction car la porosité est ouverte.
Cette absorption est à considérer au moment de la formulation des bétons de chanvre. En effet, elle peut conduire à une mauvaise prise voire une prise très retardée des liants hydrauliques mélangés avec la chènevotte [Rizza2005]. Par contre cela peut s'avérer un avantage pour des liants dont le durcissement se développe par le départ de l'eau libre, comme la terre crue. C'est là un point crucial qu'il faut tenter de contrôler car cette association pourrait permettre de solutionner un des freins techniques au développement de l'usage de la terre crue, ou bétons d'argile, dans la construction.
Aujourd'hui, ce phénomène d'absorption hydrique se produit et il est observé sur des mélanges de terre et de chanvre. Cependant, il convient de l'optimiser, en particulier en le décalant dans le temps, afin de concilier mise en place aisée et montée en cohésion.

4. Préparation des mélanges et réalisation d'éprouvettes

Les mélanges de terre, chanvre et eau sont préparés selon un protocole précis détaillé ci-dessous (tableau 7) et défini après des essais préalables selon différentes variantes.
Les trois terres utilisées lors des travaux à l'ENTPE sont à l'état brut avec leur distribution granulaire complète, c'est-à-dire sans tamisage ou écrêtage préalable, contrairement aux travaux réalisés chez Mateis-INSA pour lesquels un écrêtage à 100µm a été effectué.

Elaboration éprouvettes de béton terre-chanvre à ENTPE		
Méthode expérimentale	Appareillage : mélangeur planétaire type train valseur ou bétonnière.	
	Etapes	**Points particuliers**
	Préparation des suspensions	Eau du réseau
	Malaxage de la partie terre et eau	Introduction progressive de la terre dans l'eau
	Incorporation du chanvre	Introduction progressive du chanvre dans la suspension de terre et eau
	Ajustement consistance par ajout d'eau	Consistance cible
	Eprouvettes de format ∅ 16cm H 32cm ou ∅ 11cm H 22cm	Densifiées par couches d'environ 5cm
	Taux de matière sèche	Déterminé par une perte de masse à 105°C

Tableau 7 : Méthode expérimentale pour la réalisation d'éprouvettes de bétons de terre et chanvre

Des éprouvettes de format cylindrique (Ø 16cm et hauteur 32cm) dans la première phase de caractérisation sont réalisées selon différentes techniques, décrites ci-après. La seconde phase de caractérisation des mélanges utilise un format plus réduit (Ø 11cm et hauteur 22cm).

Les techniques appliquées pour la mise en œuvre des éprouvettes sont les suivantes :

- Le *tassement simple ou compactage léger (CL)* qui consiste à compacter statiquement le matériau par couches de façon à obtenir des couches d'épaisseur environ 5 cm après compactage, un piston adapté au format du moule permet de comprimer le matériau sous une contrainte de 0,05MPa.
- Le *vibro-compactage (V)* qui consiste à densifier le matériau par couches également, à l'aide d'une table vibrante utilisé usuellement pour du béton traditionnel (fréquence et amplitude inconnues) et d'une masse de 10 kg. Le matériau est vibré pendant 3 min. par couches avec la charge uniformément répartie à sa surface.
- Le *compactage Proctor (CP)* est un compactage dynamique effectué par couches de matériau, réalisé principalement sur les mélanges de terre pure. La variante « CBR » consiste à appliquer 55 coups par couche avec une masse de 2,490 kg chutant d'une hauteur de 457 mm (+/- 1mm).
- Le *déversement ou coulage (C)* consiste à déverser le matériau dans le moule, par simple gravité, puis à simplement égaliser sa surface. Cette technique reste envisageable malgré les premiers essais non probants, essentiellement pour les mélanges de faible masse volumique : les éprouvettes élaborées montrent une forte hétérogénéité ainsi qu'une forte macroporosité dues à un très mauvais arrangement des particules végétales dans le moule.

Le tassement simple (CL) est la principale technique retenue pour la mise en place des mélanges de terre et chanvre et le compactage Proctor (CP) pour les mélanges de terre pure.

La technique de mise en œuvre influence de manière significative la masse volumique sèche des éprouvettes, cette influence est variable selon la composition des mélanges. Il apparaît que plus l'énergie mobilisée pour la mise en œuvre est grande, plus la densité sèche des éprouvettes augmente.
Il en va de même pour ce qui est de la teneur en eau de gâchage. Plus la technique de mise en œuvre est énergique (du coulage au compactage Proctor), plus la teneur en eau finale (i.e. d'équilibre) du mélange est faible. Ce constat se justifie aisément remarquant que l'augmentation de la densité de l'éprouvette est liée à une réduction de sa porosité, réduction qui limite les capacités de séchage de l'échantillon.

Le graphe présenté ci-dessous (figure.4) montre l'effet du dosage en chènevotte sur la masse volumique des mélanges. Quelle que soit la terre, un facteur de réduction supérieur à 3 de la masse volumique est observé lorsque 30% de chanvre, en masse, sont introduits dans le mélange. Cette réduction de masse volumique s'explique aisément par le contraste des masses volumiques de la terre (≈ 1500 kg/m^3) et de la chènevotte (≈ 110 kg/m^3).

L'association de la terre et du chanvre peut-être schématisé comme présenté sur la figure 3, en fonction des dosages. Dans cette schématisation, la terre est considérée comme un liant constitué uniquement de fines particules et les agrégats qui peuvent être présents dans une terre naturelle ne sont pas représentés.

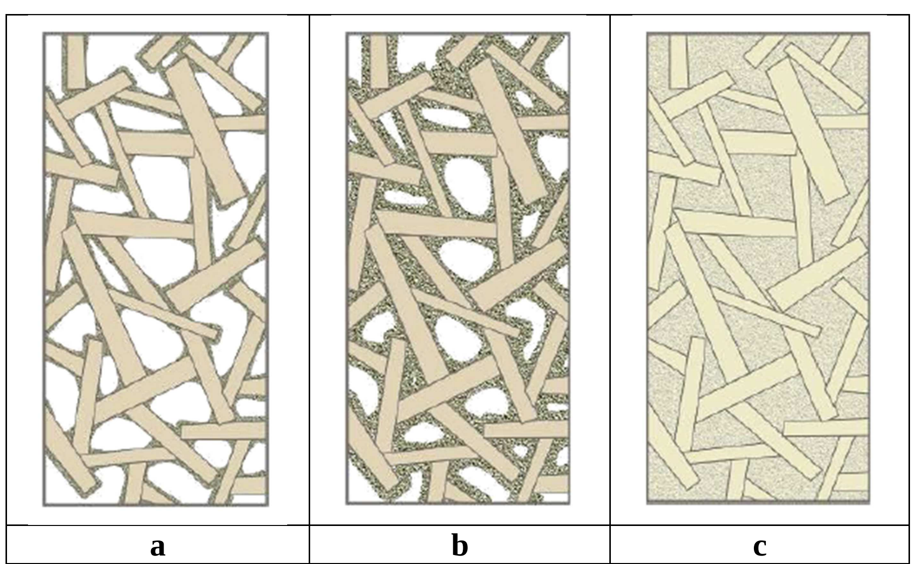


Figure 3 : Représentation schématique des mélanges de terre et chanvre selon les proportions des constituants, (a) fort dosage de chanvre, (b) dosage intermédiaire de chanvre et (c) faible dosage.

De plus, l'effet combiné de l'ajout de chènevotte et d'une technique de mise en œuvre avec peu d'énergie, conduit à des valeurs de masse volumique basse de l'ordre de 350kg/m^3. Cela est dû à une plus faible réduction des vides lors de la mise en place du matériau, combinée à une quantité d'eau incorporée supérieure pour une mise en place par compactage léger. Cette eau part pendant le séchage et laisse une proportion importante de vides.

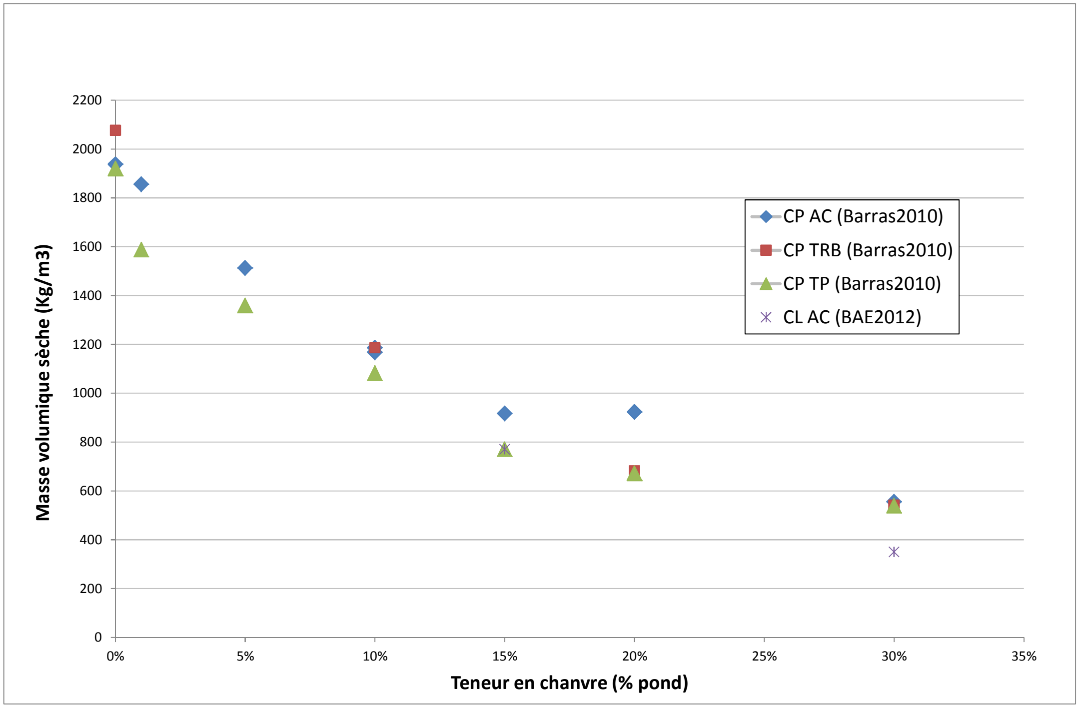


Figure 4 : Courbe d'évolution de la masse volumique des mélanges pour différents dosages en chanvre et pour deux mises en œuvre, le compactage Proctor (CP) et le compactage léger (CL). La terre notée TRB est une Terre Rouge différente de celle utilisée dans le projet BAE.

L'étude a été poussé plus avant avec des dosages supérieurs en chanvre, jusqu'à 50% en masse, avec la terre AC0100, plus riche en fines particules donc plus apte à enrober les particules de chènevotte que les deux autres terres (terre à pisé et terre rouge).
La figure n°5 présente à nouveau la masse volumique sèche des mélanges en fonction du dosage pondéral en chanvre pour les différents formats d'éprouvette.
Les deux raisons principales responsables des variations de masse volumique pour un mélange donné sont les suivantes :

- On remarque que les points correspondants aux éprouvettes 11x22 sont systématiquement au-dessus de ceux des éprouvettes 16x32. Cela met en évidence l'effet de l'énergie de compactage liée au format d'éprouvette réalisé. L'énergie appliquée sur les couches de matériau provient de la force de l'opérateur sur la surface de l'éprouvette. Cette énergie est sensiblement différente pour une surface de 100cm2 (éprouvette de diamètre 11cm) ou une surface de 200cm2 (éprouvette de diamètre 16cm).
- La quantité d'eau de gâchage influence également la mise en œuvre car elle peut faciliter la répartition du mélange en permettant le glissement des constituants du mélange. L'eau, liquide incompressible, laisse de nombreux vides lors du séchage du matériau. Le tableau 8 présente la masse volumique sèche obtenue pour des mélanges avec 70% d'AC0100 et 30% de chanvre, mis en œuvre par compactage léger (CL) avec différentes quantités d'eau : plus la quantité d'eau est élevée plus la masse volumique sèche est faible.

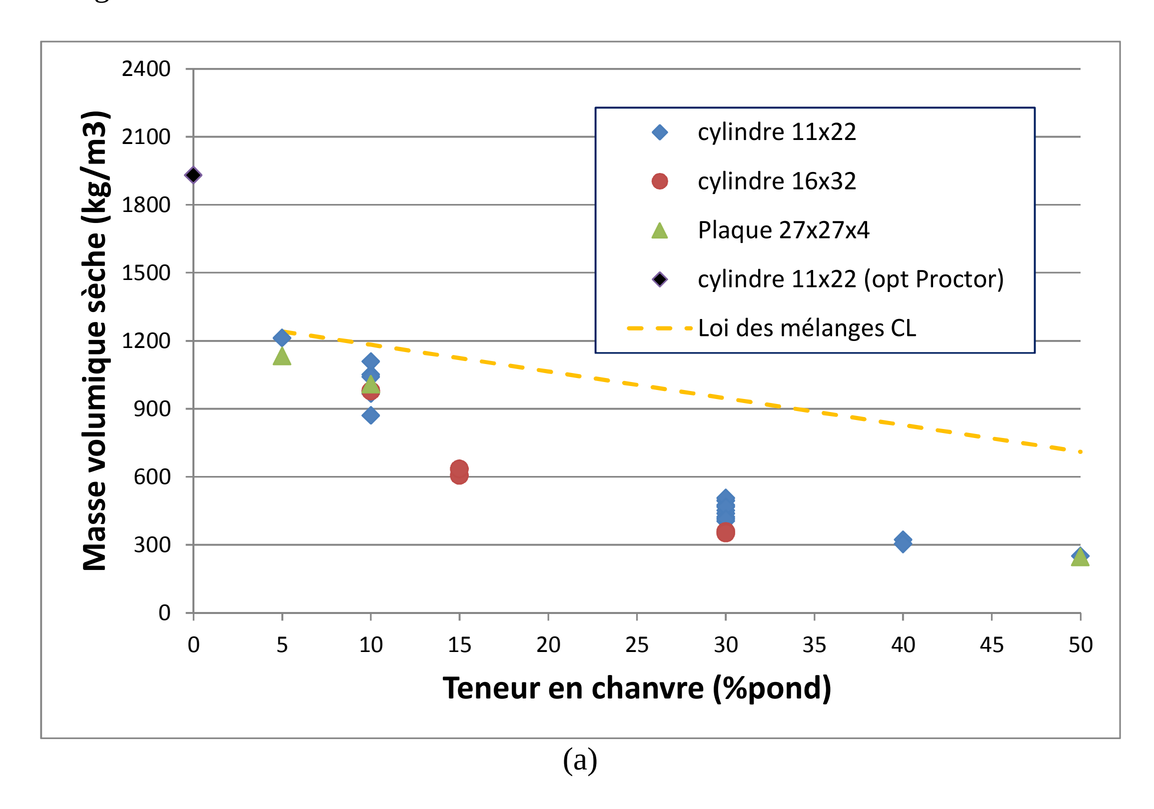
	w_ini (%)	Nb éprouvette	MVA_ini (Kg/m3)		ρ sec_ini (Kg/m3)
			moy	ecar-type	moy
CL_AC4	**66,6**	5	842	*18*	**506**
CL_AC2	**92,6**	6	916	*17*	**475**
CL_AC11	**82,5**	3	800	*8*	**438**

Tableau 8 : Mélanges contenant 70% d'AC0100 et 30% de chanvre, mis en œuvre par compactage léger avec différentes quantités d'eau.

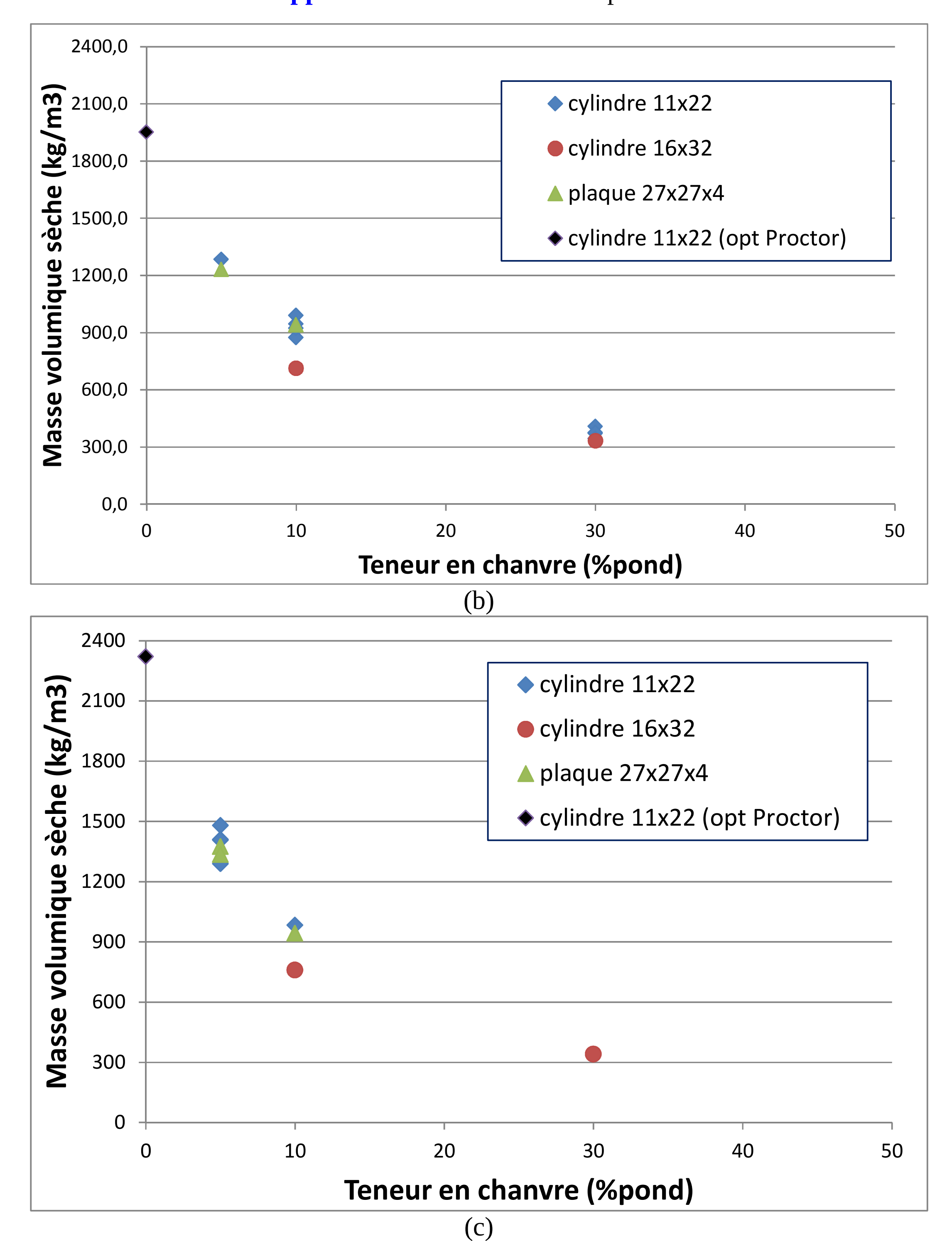
L'effet combiné de l'ajout de chènevotte et d'une technique de mise en œuvre avec peu d'énergie, en l'occurrence ici le compactage léger, ont été étudiés pour deux autres terres : la Terre à Pisé et la Terre Rouge.

La figure 5 présente les graphes d'évolution de la masse volumique des mélanges pour différentes teneurs en chanvre. Le point représentant le mélange sans chanvre correspond à la terre compactée à l'optimum Proctor. Le chanvre a un effet comparable pour les 3 terres de notre étude, son incorporation dans la terre diminue la masse volumique des mélanges. Pour donner un ordre de grandeur, l'ajout de 10% de chanvre (en masse) dans les 3 terres, conduit à des mélanges de 800 à 1100kg/m3, tous formats et quantités d'eau à la mise en œuvre compris. L'ajout de 30% de chanvre (en masse) dans les 3 terres, conduit à des mélanges de 300 à 500 kg/m3, tous formats et quantités d'eau à la mise en œuvre compris. Le facteur de réduction est donc de l'ordre de 2 à 2.5 pour un ajout de 10% de chanvre et de l'ordre de 4 à 6 pour un ajout de 30% de chanvre.

L'utilisation de la loi des mélanges (figure 5a), utilisée sur les mélanges de chanvre et d'AC0100 mis en œuvre par compactage léger, ne permet pas de prédire la masse volumique du mélange.



(a)



(b)

(c)

Figure 5 : Courbe d'évolution de la masse volumique des mélanges pour différents dosages en chanvre et AC0100 (a), Terre à Pisé (b) et Terre Rouge (c). Mis en œuvre par compactage léger (CL) pour les mélanges avec chanvre et par compactage Proctor (CP) pour les terres pures. Les différents formats d'éprouvettes sont identifiés.

Une partie de ces mêmes éprouvettes ont permis de suivre les phases de séchage des matériaux, ces phases permettant d'avoir une première idée de la microstructure des divers mélanges. Ensuite, elles permettent la réalisation des essais de caractérisation thermique.

5. Suivi des teneurs en eau pendant le séchage

Le séchage est une phase cruciale de l'évolution du matériau car l'évaporation et le départ de l'eau permettent une « prise » avec un durcissement de la terre crue. La terre étant constituée de particules fines, d'argile notamment, elle a tendance à retenir l'eau. Un des facteurs d'innovation liés à l'introduction de chènevotte est de modifier le réseau micro - poreux du matériau grâce aux particules de chanvre elle-même très poreuses.
La cinétique de séchage nous renseigne de plus sur l'importance du réseau poreux. Notons cependant qu'en fonction de la nature de la terre crue et notamment des argiles présentes, ce phénomène de séchage peut être sensiblement modifié.

5.1 Séchage 3D

Les échantillons cylindriques une fois démoulés et laissés au laboratoire à l'air libre sont en phase de séchage « 3D », c'est-à-dire que toutes les faces sont libres. La masse de ces éprouvettes est suivie afin d'évaluer l'impact de la présence de chènevotte, du type de terre et du temps sur les transferts d'eau au sein des mélanges.

Ces résultats montrent des différences significatives sur les temps de séchage et de stabilisation des éprouvettes (figure 6).
Les courbes obtenues avec un séchage 3D permettent de distinguer les trois phases caractéristiques du séchage d'un matériau poreux.

- La première phase se caractérise par une vitesse de séchage modérée, elle correspond à une évaporation en surface avec transport de l'eau au sein de l'éprouvette par capillarité. De manière très sensible, l'ajout de chènevotte conduit à réduire la durée de cette phase et même à accélérer la vitesse d'évaporation en comparaison d'une terre crue pure.
- La seconde phase montre une accélération de la vitesse de séchage. Il apparaît que pour cette étape, la présence de chènevotte réduit la vitesse de séchage mais globalement, le séchage reste toujours plus avancé pour les mélanges terre chanvre.
- La dernière phase correspond à l'équilibre hydrique au sein de l'échantillon. Celui-ci est bien sûr variable et dépend du taux de chènevotte introduit. Cependant, il convient de souligner le gain important de temps nécessaire pour l'atteinte de cet état d'équilibre en présence de chènevotte, gain variable et qui semble proportionnel au taux de chènevotte.

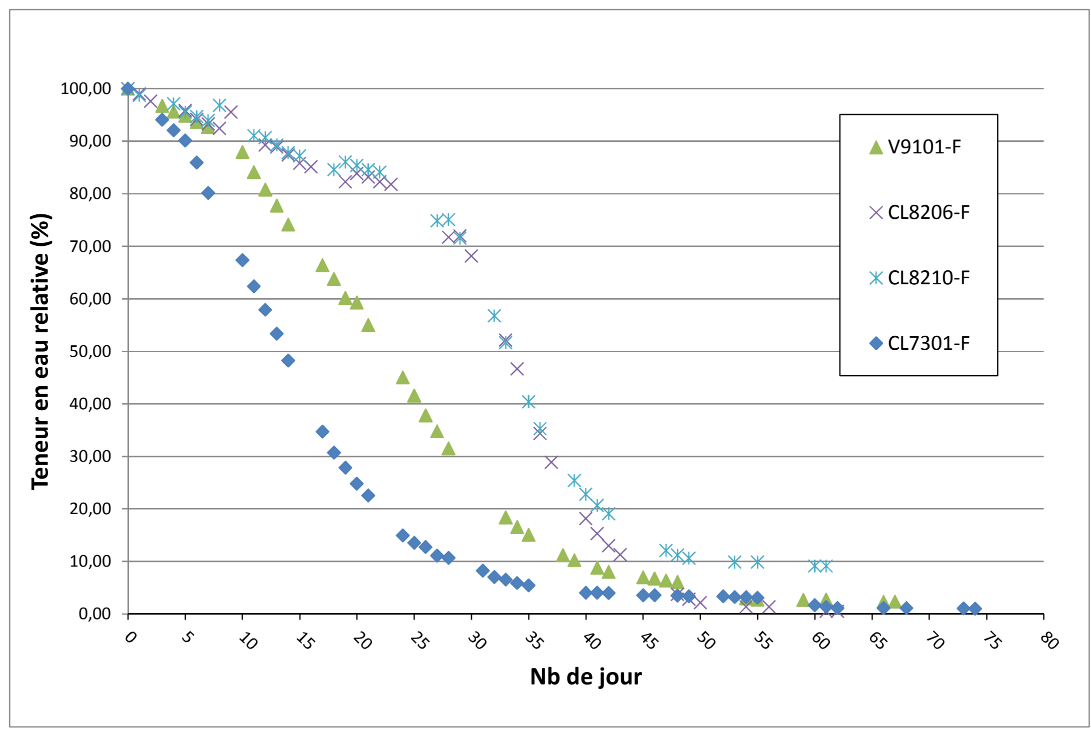


Figure 6 : Courbe d'évolution du séchage pour des mélanges à base d'AC0100 pour différentes mises en œuvre, différents taux de chènevotte et différentes échéances de démoulage.

Les graphes 7, 8 et 9 permettent dans un premier volet de visualiser l'effet du mode de représentation et justifier ainsi le mode retenu.

La représentation de la teneur en eau absolue permet de comparer les vitesses de départ d'eau même si les écarts de variation entre les états humide et sec sont très différents selon les mélanges (figure 7). Mais la représentation avec la teneur en eau relative est préférable pour distinguer les différences entre les compositions, même si la lecture de la teneur en eau absolue n'est pas directe (figure 8). La représentation la plus lisible et permettant la meilleure visibilité des vitesses de départ d'eau est la représentation de la teneur en eau relative en base logarithmique (figure 9).
Remarque : bien entendu, il faut garder en mémoire que les temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre hydrique dépendant du format de l'éprouvette testée et des conditions opératoires (température et humidité).

Le graphe figure 9, présente la Terre à Pisé sans et avec chènevotte à deux teneurs différentes (10 et 30%) montre l'apport considérable du chanvre dans le départ de l'eau. Il faut près de 50 jours à la terre seule pour évacuer environ 80% de son eau présente à la mise en œuvre et atteindre son niveau d'équilibre alors qu'il ne faut qu'environ 30 jours aux mélanges contenant 10 ou 30% de chanvre.
Le mélange contenant 10% de chènevotte est légèrement plus rapide à atteindre son état d'équilibre alors que sa vitesse marque un point d'inflexion plus prononcé que pour le mélange à 30%. La raison de ce départ d'eau plus rapide alors que la teneur en chanvre est bien inférieure, est vraisemblablement due à la quantité d'eau quasi double à évacuer, 63,8% pour le mélange à 30% de chanvre et 34,3% pour le mélange à 10%.

Le mélange à 30% ne marque pas d'inflexion dans sa vitesse de séchage comme le mélange à 10% car vraisemblablement les particules de chènevotte plus proches constituent un réseau poreux mieux connecté du cœur de l'échantillon jusqu'aux bords de l'échantillon et assurent ainsi un chemin permettant le départ rapide de l'eau.

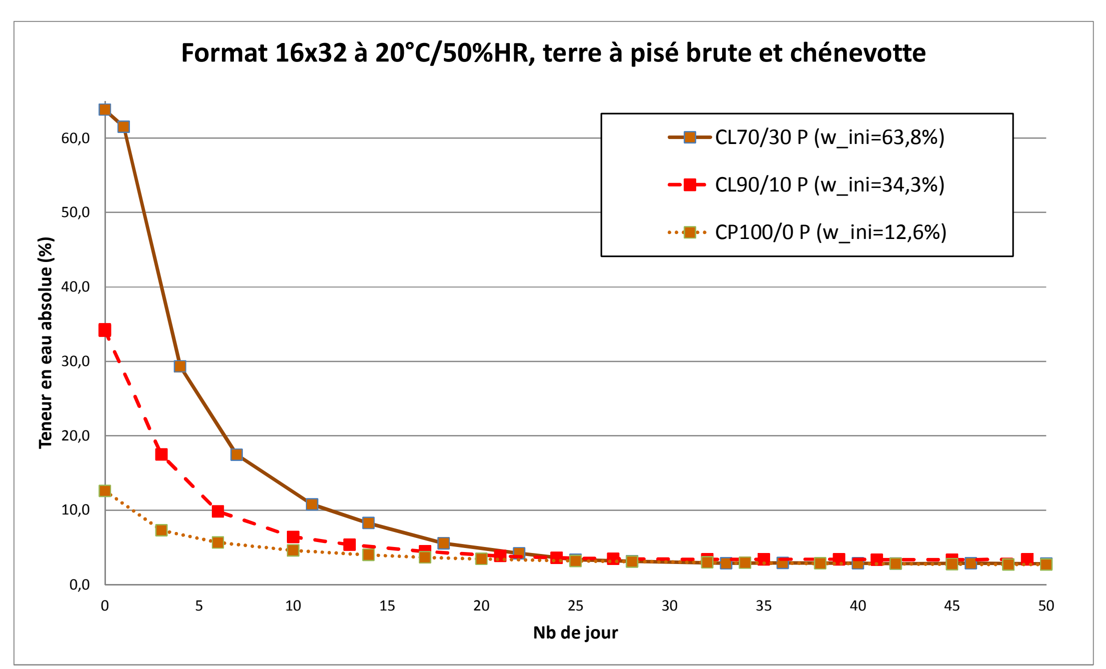


Figure 7 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour des mélanges à base de terre à pisé pour deux mises en œuvre (compactage léger (CL) et compactage Proctor (CP)) et différents taux de chènevotte (0, 10 et 30%). Expression de la teneur en eau absolue.

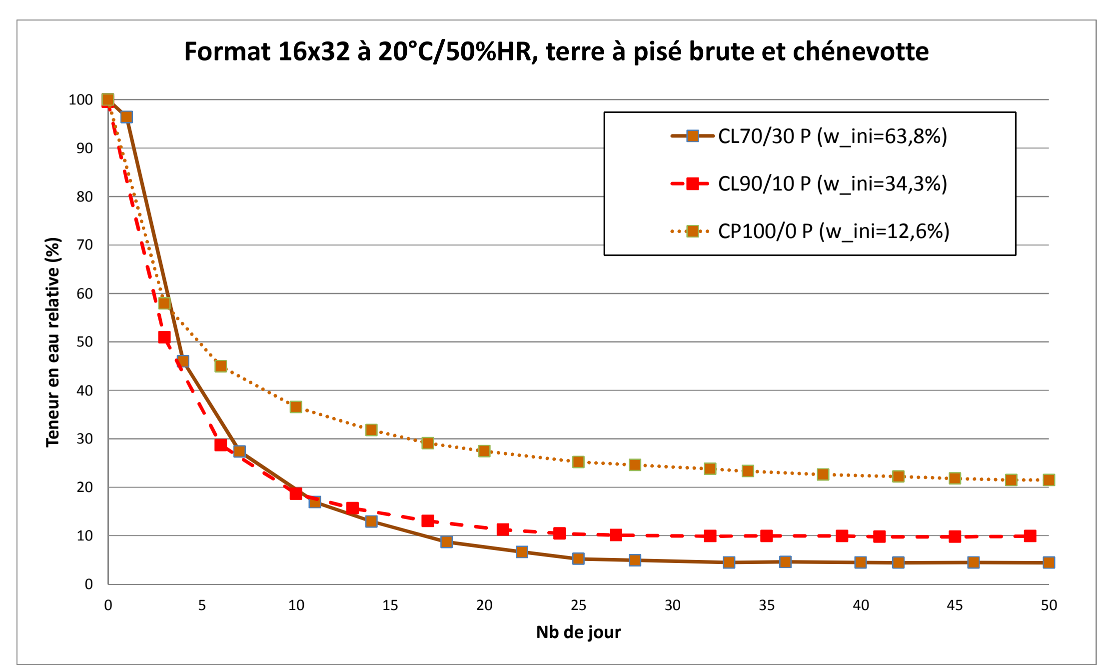


Figure 8 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour des mélanges à base de terre à pisé pour deux mises en œuvre (compactage léger (CL) et compactage Proctor (CP)) et différents taux de chènevotte (0, 10 et 30%). Expression de la teneur en eau relative.

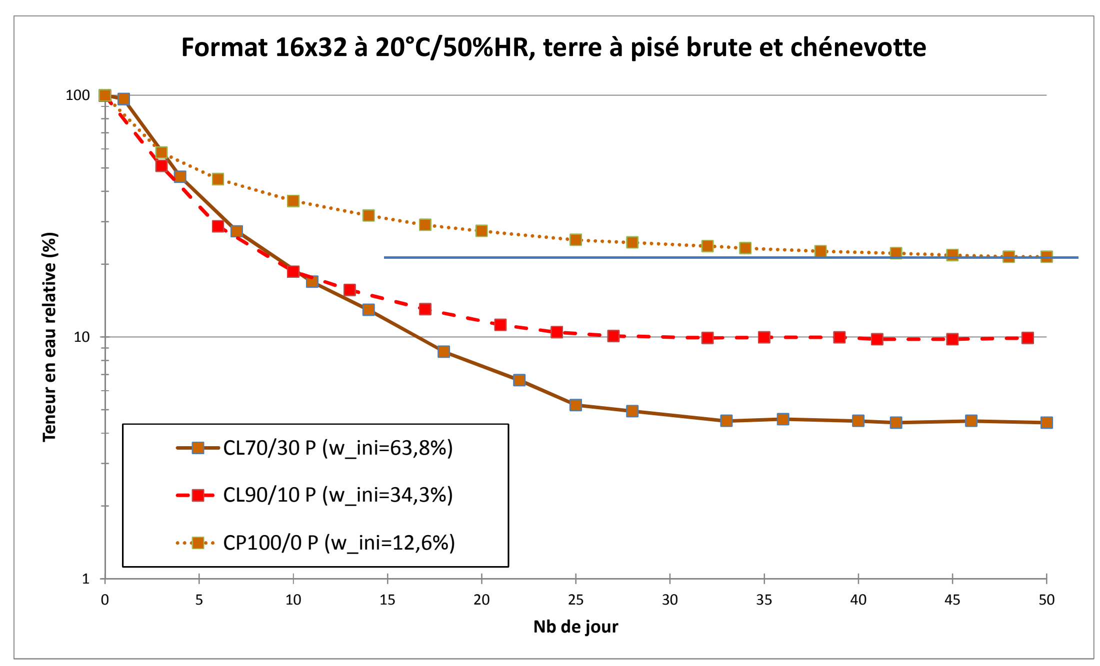


Figure 9 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour des mélanges à base de terre à pisé pour deux mises en œuvre (compactage léger (CL) et compactage Proctor (CP)) et différents taux de chènevotte (0, 10 et 30%). Expression de la teneur en eau relative et base log.

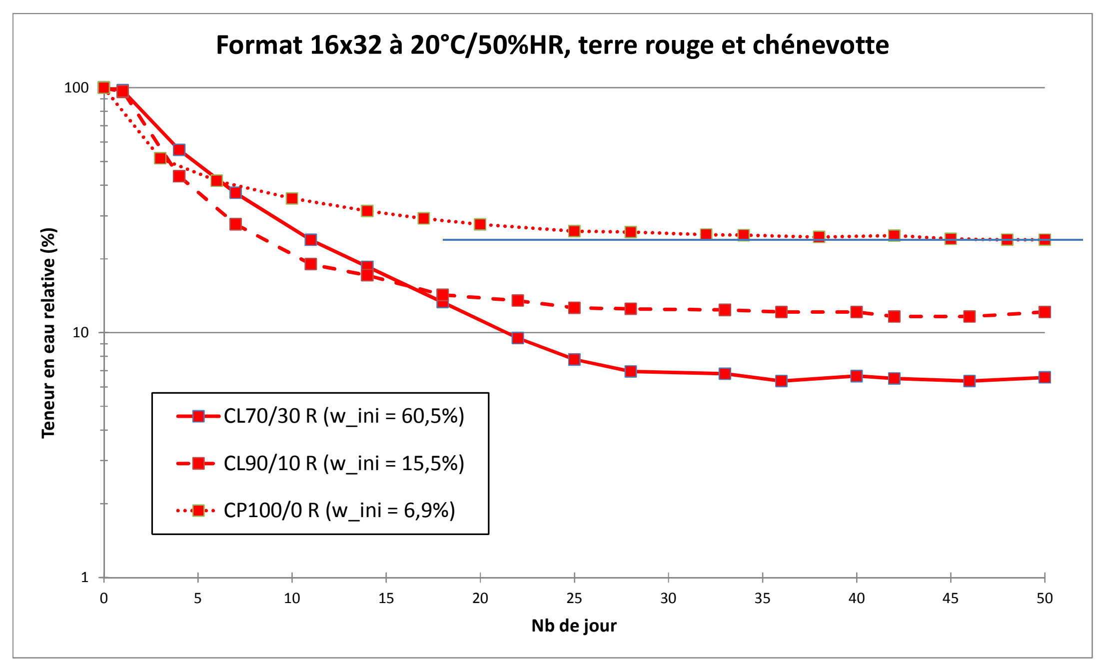


Figure 10 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour des mélanges à base de Terre Rouge (R) pour deux mises en œuvre (compactage léger (CL) et compactage Proctor (CP)) et différents taux de chènevotte (0, 10 et 30%). Expression de la teneur en eau relative et base log.

Concernant la Terre Rouge présentée figure 10, l'apport du chanvre semble moins significatif. Il faut près de 40 jours à la terre pure pour évacuer l'eau présente à la mise en œuvre et atteindre son niveau d'équilibre alors qu'il ne faut qu'environ 30 jours aux mélanges contenant 10 ou 30% de chanvre.
Cette Terre Rouge contient une plus faible quantité de particules fines (0 à 100µm) et ultra fines (0 à 10µm) que les autres terres. La Terre à Pisé contient environ 50% de particules inférieures à 100µm alors que la Terre Rouge n'en contient que 30%, qui ainsi retiennent plus facilement une partie de l'eau introduite lors de la mise en œuvre. Soulignons que la nature des argiles et des particules fines présentes est tout aussi importante que la granulométrie de ces terres.

Les trois terres naturelles (avec toutes leurs fractions granulaires), mises en œuvre par compactage Proctor à une teneur optimale (optimum Proctor) conduisent de manière classique à des éprouvettes avec une masse volumique sèche maximale. Cependant, la comparaison avec la terre AC0100 a été rendue impossible en raison d'une fissuration apparue en cours de séchage, fissuration qui modifie les surfaces d'échange.

Entre la Terre à Pisé et la Terre Rouge présentées figure 11, la Terre Rouge est plus rapide à évacuer son eau et atteindre son état d'équilibre. Une première explication est à chercher, comme évoqué précédemment, en lien avec les teneurs en fines et ultrafines particules des terres mais également avec leur nature.

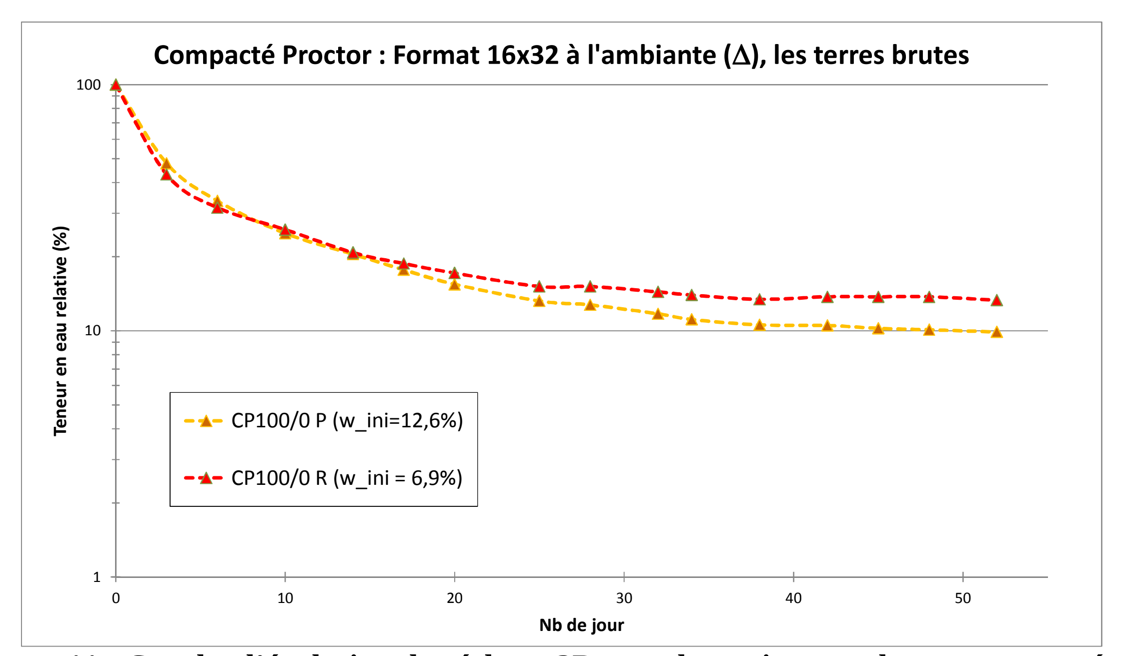


Figure 11 : Courbe d'évolution du séchage 3D pour les trois terres brutes compactées à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et base log.

5.2 Séchage 1D

Afin d'améliorer cette étude, une nouvelle série d'éprouvettes a été suivi avec un séchage unidirectionnel cette fois, appelé séchage 1D : seules les 2 faces correspondant à la plus grande des dimensions de l'éprouvette sont libres et permettront l'évacuation de l'eau contenue dans le matériau.

Afin d'exacerber les phénomènes de séchage, un séchage unidirectionnel, appelé séchage 1D, a été initié avec une nouvelle série d'éprouvettes. La figure 12 illustre les formats d'éprouvettes pour les deux types de séchage utilisés et les ratios surface/volume correspondants. Il apparait clairement que lors du séchage 3D les échanges de surface sont prépondérants. Le séchage 1D est alors plus pertinent pour rendre compte des phénomènes de transport internes liés aux réseaux poreux.

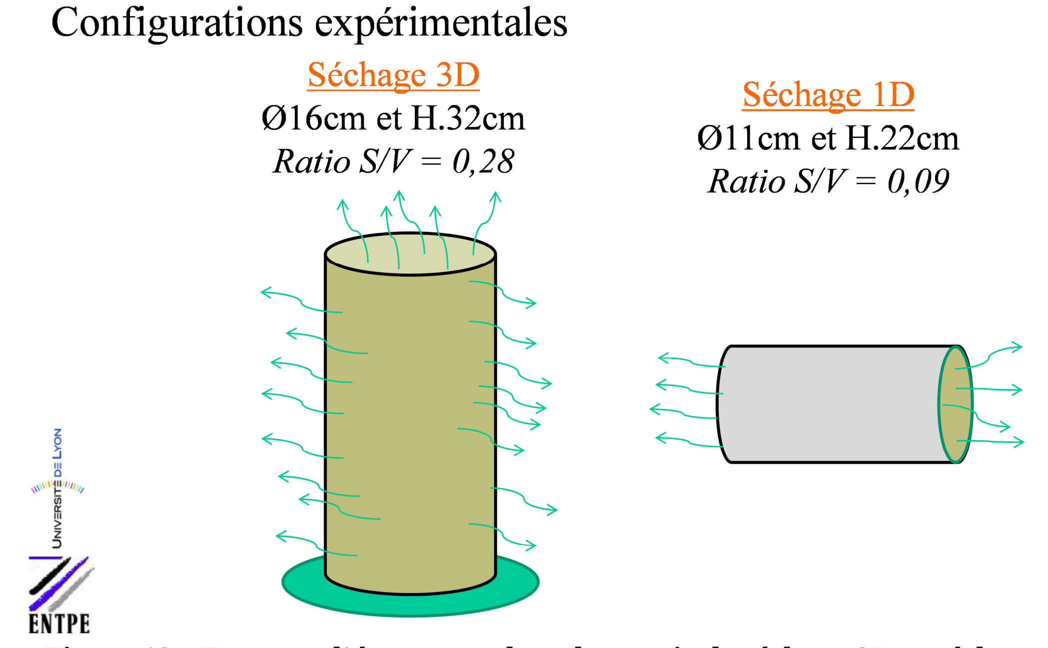


Figure 12 : Formats d'éprouvette lors des essais de séchage 3D et séchage 1D

Cette nouvelle série a également été suivie plus précisément par un plus grand nombre de mesures afin de finement identifier les étapes de séchage.

La figure 13 présente l'évolution de la teneur en eau relative pour l'AC0100 et la vitesse de départ d'eau relative. La courbe d'évolution de la vitesse de départ d'eau montre clairement 3 phases, plus distinctement que lors de l'étude du séchage 3D. Les phases identifiables coïncident avec les phases typiques énoncées dans la littérature et présentées sur la figure 14 :

- La première phase correspond à une période pour laquelle la vitesse de départ d'eau est importante et quasi constante. Cette phase, appelée « *régime évaporatif* », correspond au départ de l'eau de surface où très facilement accessible.
- La seconde phase correspond à une période pour laquelle la vitesse de départ d'eau est décroissante. Le processus d'assèchement progressif de la surface externe est piloté par les mécanismes de transfert capillaire de l'eau. Phase appelée « *régime capillaire* ».

- La troisième phase correspond à une période avec le taux le plus faible de départ d'eau. Cette période se caractérise par l'installation d'une zone sèche et l'enfoncement progressif du front d'évaporation à l'intérieur du matériau. Période appelée « *régime récessif* ».

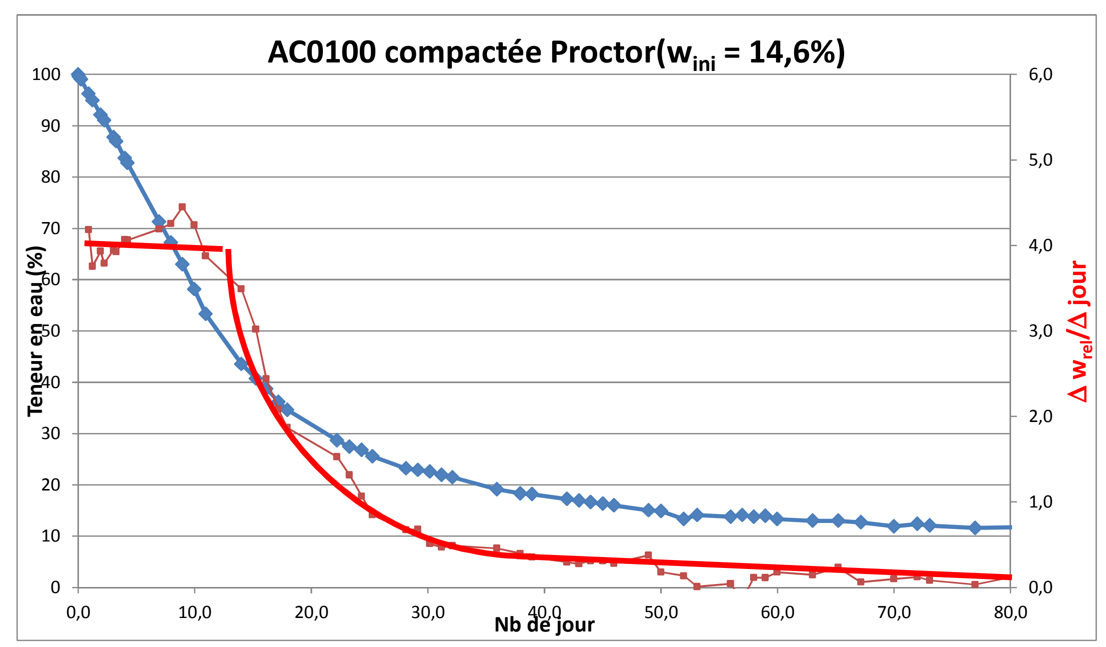


Figure 13 : Courbe d'évolution du séchage 1D de l'AC0100 compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et de la vitesse relative.

Les phases de séchage d'un matériau poreux

Régime évaporatif

Régime capillaire

Régime récessif

Profondeur

UNIVERSITÉ DE LYON

ENTPE

Figure 14 : Vitesse de départ d'eau en fonction de sa profondeur, lors du séchage d'un matériau poreux. Adapté de Chauvet [Chauvet2009] et Le Bray [LeBray1997]

La figure 15 présente l'évolution de la teneur relative en eau et de la vitesse de départ d'eau en fonction du temps pour la Terre à Pisé compactée, avec deux conditions expérimentales : des conditions régulées à 20°C et 50%HR et les conditions du labo pendant l'été 2012 (plus chaudes et sèches que les conditions régulées). On retrouve les 3 phases de séchage, comme pour l'AC0100, pour les deux ambiances d'essai. Les conditions expérimentales influencent la première phase de séchage, le régime évaporatif, car celui-ci est dépendant du gradient du couple température/humidité relative avec l'échantillon très chargé en humidité : plus le gradient est marqué plus les vitesses d'évaporation sont grandes. Les phases 2 et 3 du séchage semblent ne pas être affectées par les conditions expérimentales, ce qui semble logique car les mécanismes qui pilotent ces phases sont les processus de transport interne liés aux réseaux poreux des matériaux.

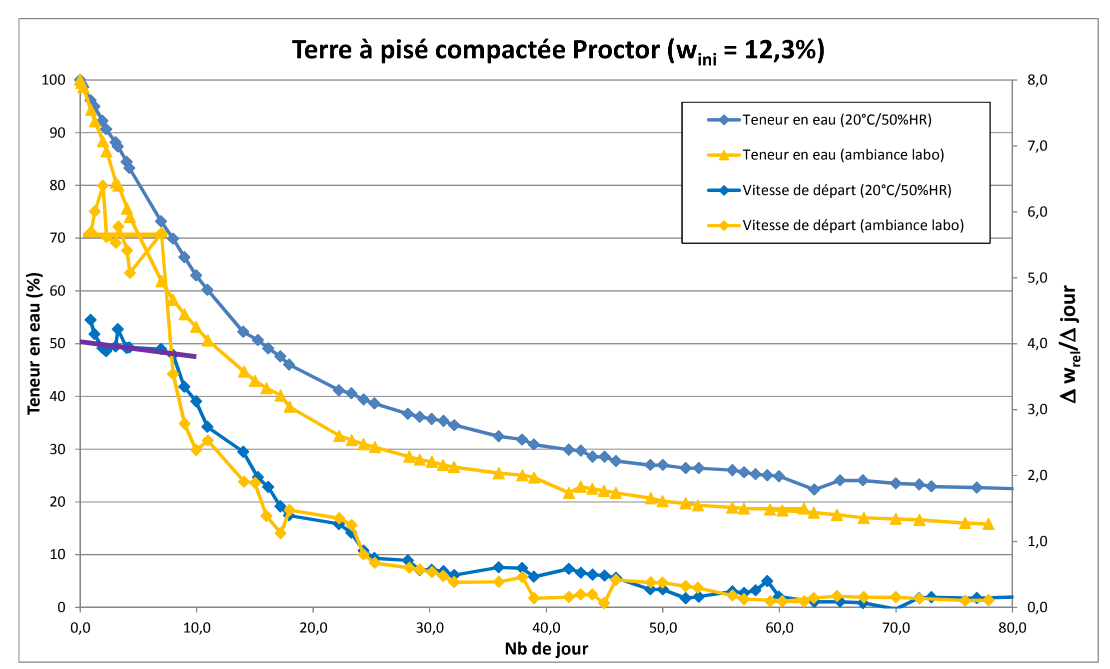


Figure 15 : Courbe d'évolution du séchage 1D de la Terre à Pisé compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la teneur en eau relative et de la vitesse relative dans les conditions du laboratoire et dans les conditions régulées à 20°C et 50%HR.

La figure 16 présente l'évolution de la vitesse de départ d'eau en fonction du temps pour l'AC0100 compactée, avec deux conditions expérimentales : des conditions régulées à 20°C et 50%HR et les conditions du labo pendant l'été 2012 (plus chaudes et sèches que les conditions régulées). On retrouve les 3 phases de séchage et une même influence des deux ambiances d'essai que pour la Terre à Pisé, essentiellement visible sur la première phase.

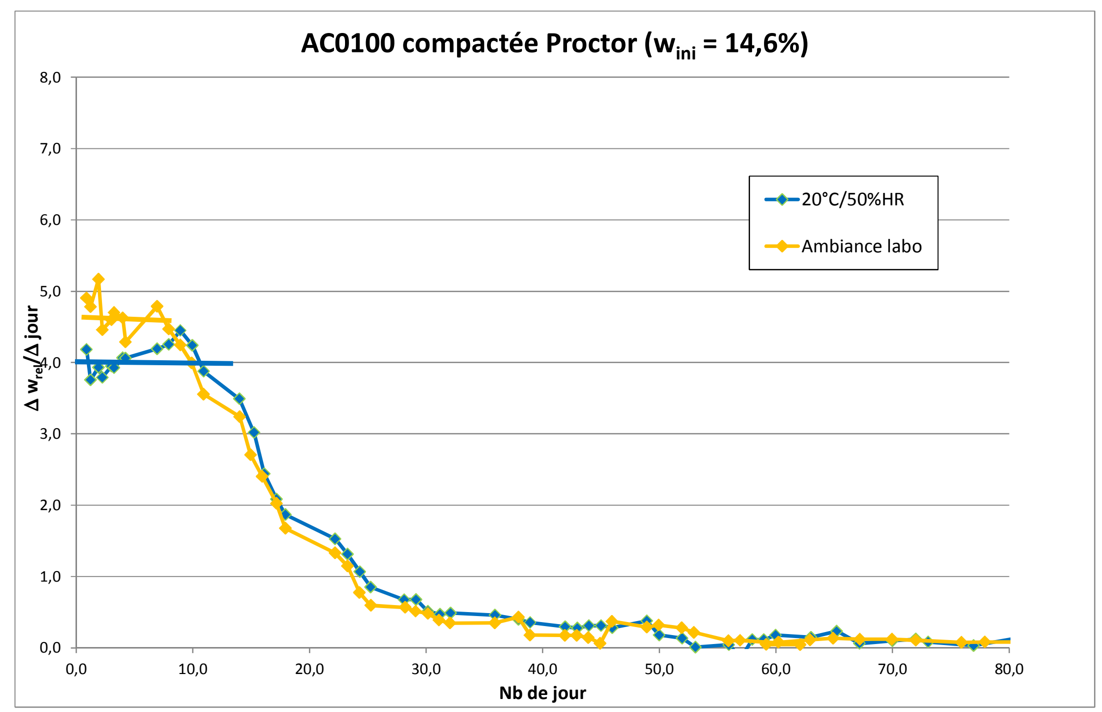


Figure 5 : Courbe d'évolution du séchage 1D de l'AC0100 compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Expression de la vitesse relative de départ d'eau dans les conditions du laboratoire et dans les conditions régulées à 20°C et 50%HR.

6. Détermination des isothermes de sorption

La connaissance de l'isotherme est absolument nécessaire pour évaluer les performances énergétiques des matériaux. En effet, les travaux menés récemment ont montré que les transferts hygrothermiques, notamment en présence de chanvre, influencent très sensiblement les phénomènes de séchage, les équilibres hydriques et par la même, il apparaît que l'influence des changements de phase liés aux cycles de sorption désorption est du même ordre de grandeur que les transferts par conduction.

Déterminer un isotherme de sorption consiste à suivre les variations de teneur en eau d'échantillon de différents matériaux lors de l'essai de sorption/désorption. La sorption consiste à établir la courbe à partir d'un matériau sec, alors que la désorption mesure le phénomène inverse et se base à partir d'un matériau saturé sous 100 % HR.
Plusieurs auteurs ont précédemment travaillé sur le chanvre et établi le cycle complet d'adsorption puis de désorption pour le chanvre, comme présenté sur la figure 17 [Garnier2000].

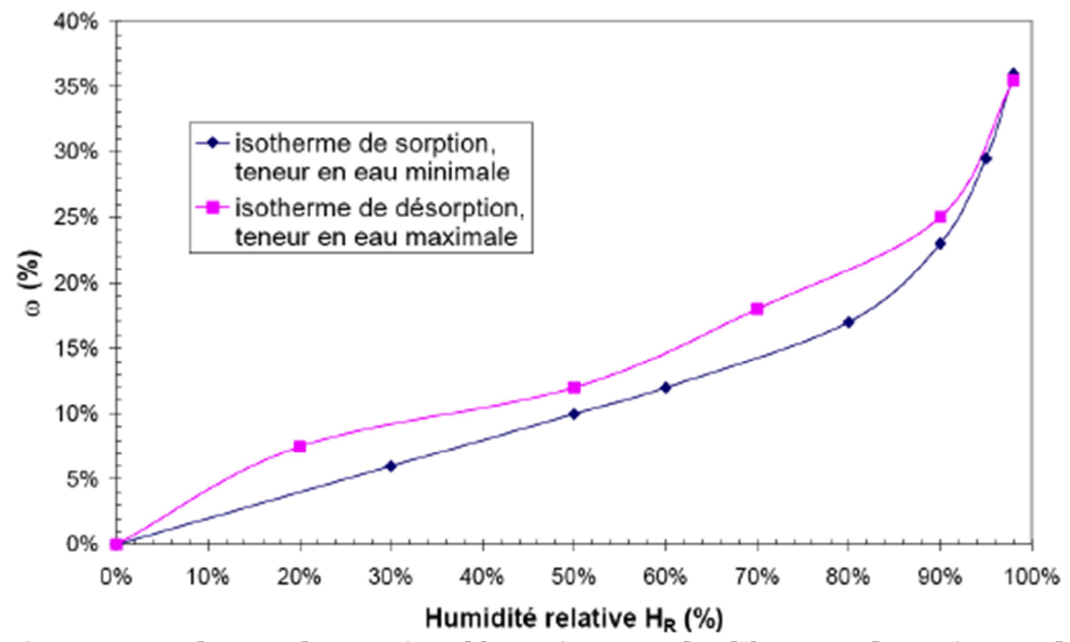


Figure 6 : Isotherme de sorption/désorption pour la chènevotte [Garnier2000].

Le tableau 9 regroupe les échantillons testés et leur composition.

	Terre à pisé (TP)					AC0100 (AC)					Terre rouge (TR)				
	Brute (0-10mm)		Liant (0-100µm)	TP brute-Chanvre		Brute (0-0,1mm)		Liant (0-100µm)	AC brute-Chanvre		Brute (0-2mm)		Liant (0-100µm)	TR brute-Chanvre	
				90/10	70/30				90/10	70/30				90/10	70/30
	Coulé	CP	Coulé	CL	CL	Coulé	CP	Coulé		CL	Coulé	CP	Coulé	CL	CL
Proportions (%pond.)															
Terre 0-100µm			100					100					100		
Terre brute	100	100		90	70	100	100		90	70	100	100		90	70
Sable EN196-1															
Chanvre (chènevotte)				10	30				10	30				10	30

Tableau 9 : Composition des mélanges mis en œuvre pour la détermination des isothermes de sorption.



Vue 4 : échantillons de chanvre, terres et terre-chanvre utilisés lors des essais de sorption

L'établissement des isothermes de sorption est finalisé. Il faut souligner que les durées nécessaires à atteindre les équilibres peuvent ont atteint plusieurs semaines. Les figures 18, 19 et 20 présentent les résultats établis.
Afin de saturer les échantillons avant de pratiquer les mesures de désorption, une enceinte hygrothermique de grand volume est requise. En raison de problèmes techniques, vétusté et pannes, les deux enceintes hygrothermiques dont dispose le DGCB à l'ENTPE sont indisponibles et n'ont pas permis de lancer les essais de désorption.

Il apparait que les mélanges contenant du chanvre (10 et 30% pondéral) ont des teneurs en eau supérieurs aux terres seules. Ce résultat s'explique par le caractère fortement hygrophile de la chènevotte et sa forte capacité d'absorption hydrique.
La teneur en eau du mélange à 30% de chanvre avoisine 4 à 5% à 97%HR, pour toutes les terres testées, alors que le chanvre seul absorbe plus de 20% d'eau à 97%HR.

A partir des courbes de sorption du béton de chanvre et terre et de celles des constituants seuls, l'hypothèse de conservation du volume d'eau total est vérifiée. En effet, le volume d'eau contenu dans les bétons de chanvre et terre correspond approximativement à la somme de l'eau contenue dans le chanvre seul et dans la terre seule :

$$M_{eau} = \omega_{terre} \text{ x } M_{terre} + \omega_{chanvre} \text{ x } M_{chanvre}$$

Avec ω_{terre} : teneur en eau de la terre seule
$\omega_{chanvre}$: teneur en eau des particules seules
M_{terre} : masse de liant dans 1 kg de béton de chanvre et terre
$M_{chanvre}$: masse de chanvre dans 1 kg de béton de chanvre et terre
M_{eau} : masse d'eau adsorbée dans 1 kg de béton de chanvre et terre

Ceci peut avoir une application immédiate dans l'estimation de la quantité d'eau adsorbée par une formulation donnée dont on a caractérisé les constituants seuls.

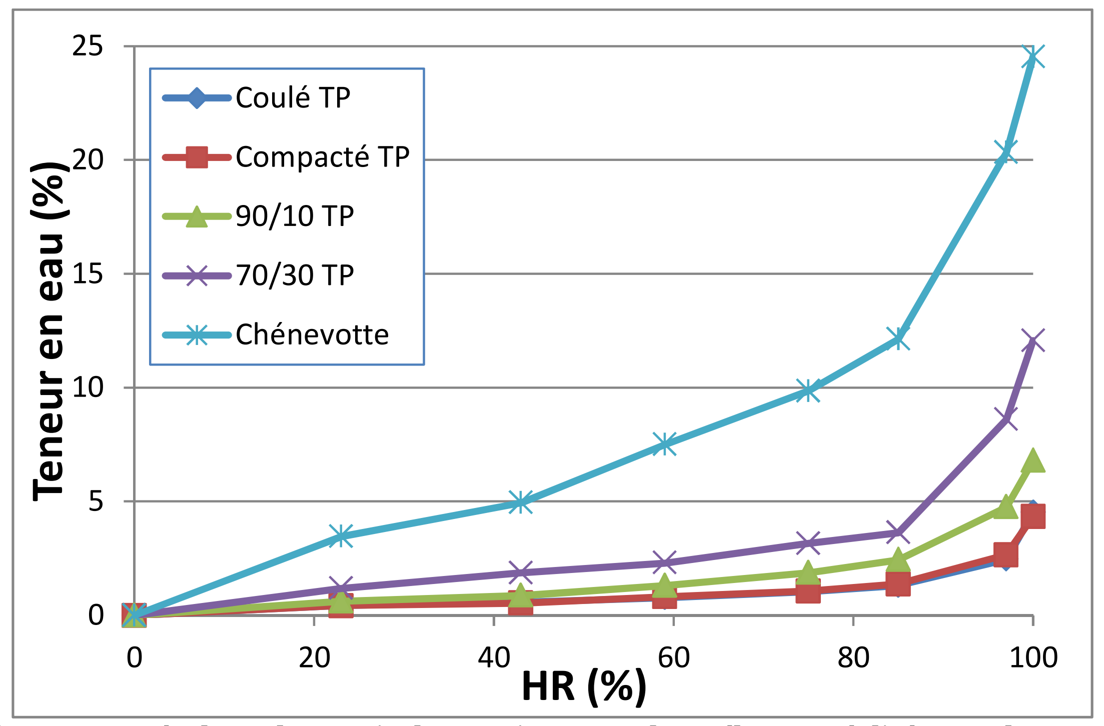


Figure 18 : Résultats des essais de sorption pour des mélanges réalisés avec la terre à pisé et le chanvre.

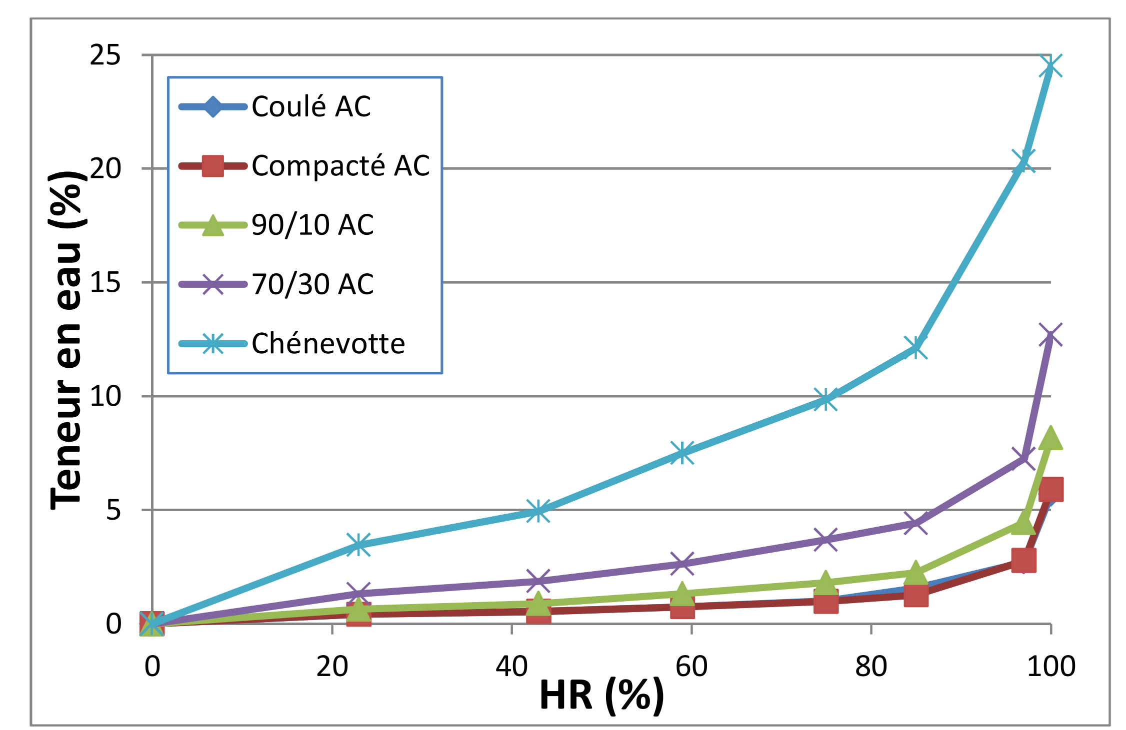


Figure 19 : Résultats des essais de sorption pour des mélanges réalisés avec l'AC0100 et le chanvre.

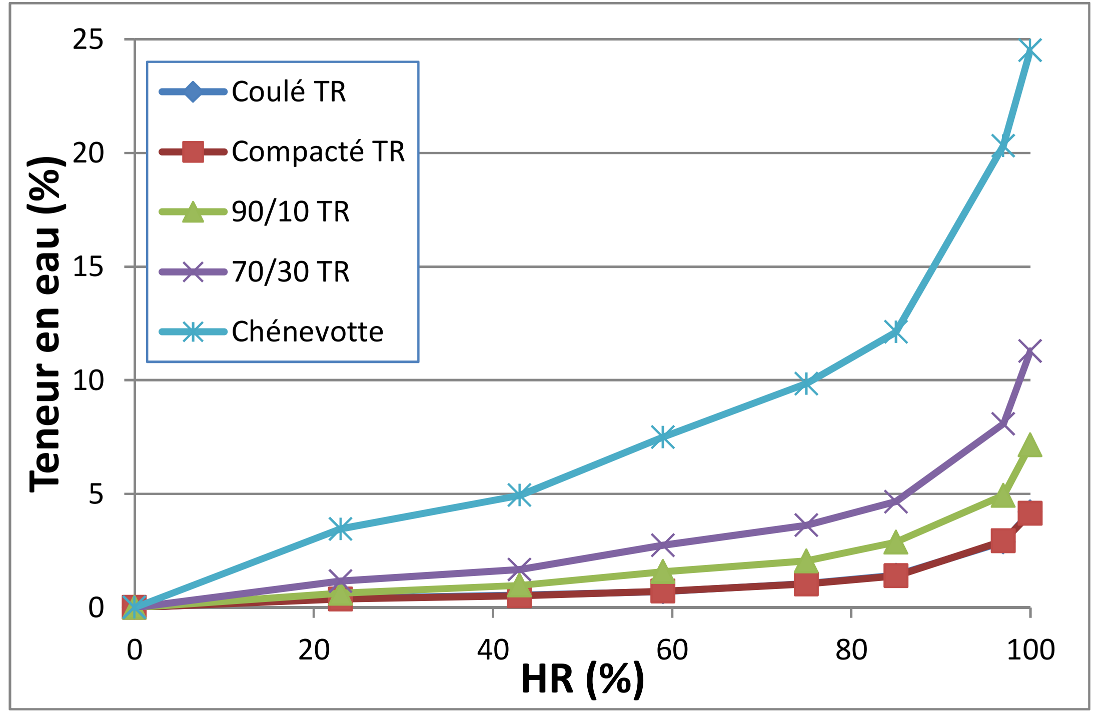


Figure 20 : Résultats de teneur en eau pour des mélanges réalisés avec la Terre Rouge et le chanvre.

La figure 21 présente les résultats de sorption pour les trois terres sans chanvre. Les courbes sont très proches et très peu de différences liées à la mise en œuvre. Ce dernier point peut s'expliquer étant donné que l'eau introduite à la mise en œuvre et partie au cours du séchage laisse des pores assez grossiers qui ne participent vraisemblablement pas à l'absorption. Des échantillons de matériaux dispersés peuvent présenter une porosité différente dans les pores les plus fins majoritairement responsables de l'adsorption, mais n'ont pas été inclus dans ces essais.

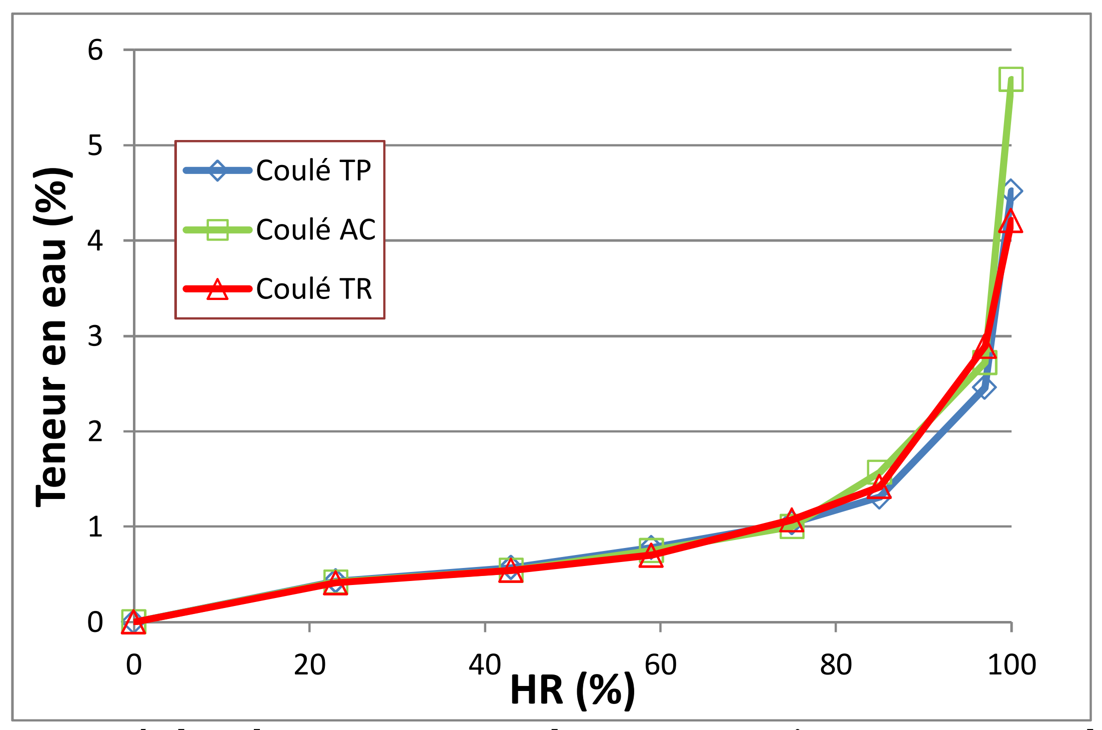


Figure 21 : Résultats de teneur en eau pour les terres pures mises en œuvre par coulage.

7. Comportement mécanique en compression uniaxiale de mélanges terre et chanvre

Le comportement mécanique des terres et des mélanges de terre associée à une forte proportion de chanvre est, a priori, de nature bien différente.
Le cas de la terre peut être assimilé à celui d'un béton contenant des granulats rigides plus résistants que le liant. Ceux-ci constituent alors les points durs du système. Les contraintes imposées au matériau, entraînent des déformations notables dans le liant et négligeables dans le granulat. Des zones de concentrations de contraintes naissent donc dans le liant, qui fissure. L'adhérence entre les granulats et le mortier étant insuffisante pour supporter les niveaux de sollicitation imposés, la fissuration du mortier se produit autour des grains qui se décollent de la partie liante de la terre. La résistance du béton d'argile est donc pilotée par la résistance de la zone servant d'interface entre le liant et le granulat rigide.
Le cas des mélanges de terre et de chanvre peut être, quant à lui assimilé à celui d'un béton léger contenant des granulats compressibles et de faible résistance : les contraintes cheminent à travers la pâte, contournant les « points faibles » du matériau. Le béton subit des niveaux de sollicitation élevés, la matrice de terre résiste au début puis s'endommage : les particules végétales sont alors sollicitées et se déforment du fait de leur compressibilité.

La terre est un matériau dont le liant développe des résistances mécaniques assez faibles comparées à un béton léger de ciment pour lequel c'est la résistance en traction des granulats qui peut piloter la résistance en compression du béton léger. Ce mode de rupture est possible car les granulats légers possèdent une surface poreuse importante qui crée une excellente adhérence entre la pâte et le grain. Ce n'est donc pas la liaison au niveau de la surface de contact qui est détruite comme dans le cas de granulats rigides mais le granulat qui cède.
La terre (=béton d'argile) avec le chanvre et les bétons légers dont le liant est peu résistant recèle une nuance quand les granulats sont très déformables même si leur résistance reste modérée. En effet, sous l'effet des contraintes le liant se déforme et le granulat en fait de même par contact granulat-mortier. Comme le granulat peut supporter des niveaux de déformation supérieurs à ceux du liant, c'est ce dernier qui va fissurer sous l'effet des contraintes et le granulat, n'ayant pas atteint son seuil de rupture, ne sera pas détruit. La rupture du béton se fait dans ce cas précis par rupture du liant et non par rupture des granulats. Ainsi, les caractéristiques des granulats et leur constance sont déterminantes dans les performances des bétons légers, et il importe d'améliorer d'une part les résistances du liant et d'autre part la qualité de l'interface liant-granulat afin d'atteindre de bons niveaux de performances.

Enfin, la nature hétérogène du matériau mis en œuvre et une réalisation d'éprouvettes semi-manuelle, pose la question de la représentativité ainsi que la répétabilité des mesures expérimentales. La vérification de ces deux aspects est effectuée par la réalisation d'essais systématiques, selon le même protocole, sur typiquement trois éprouvettes d'une même formulation. Les résultats obtenus ont permis de valider les deux aspects pour toutes les formulations testées.

La teneur en eau des échantillons est le dernier point à considérer lors de la caractérisation du matériau terre et des mélanges de terre et chanvre. En effet, la terre, ou plus précisément son liant composé pour partie d'argiles, est sensible à l'humidité relative, ce qui affecte les ponts capillaires responsables de la cohésion du matériau. Cela a été montré sur la terre par de

nombreux auteurs dont Mollion [Mollion2009] (figure 22) et Filloux [Filloux2012] (figure 23).

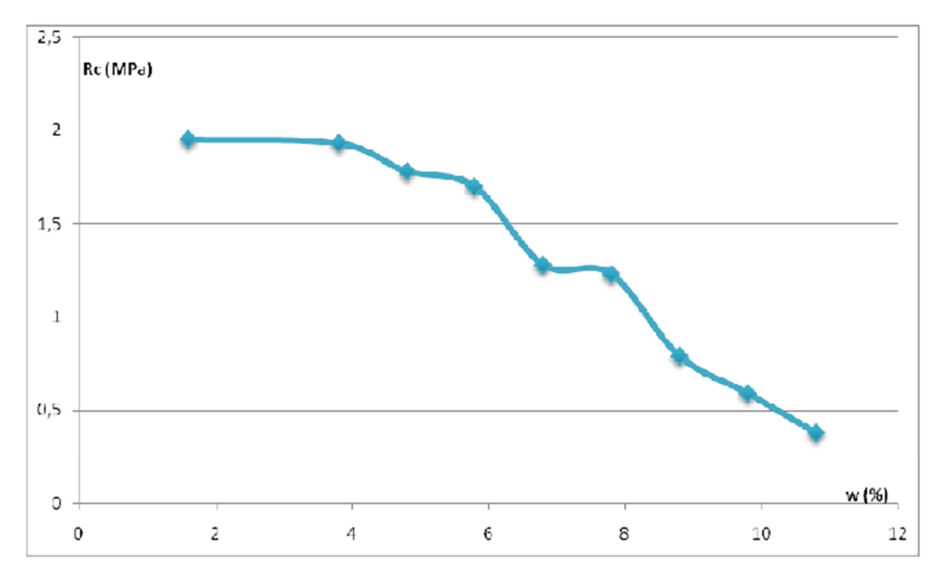


Figure 22 : Courbe d'évolution de la résistance à la compression en fonction de la teneur en eau pour une terre à pisé compactée à l'optimum Proctor, d'après [Mollion2009].

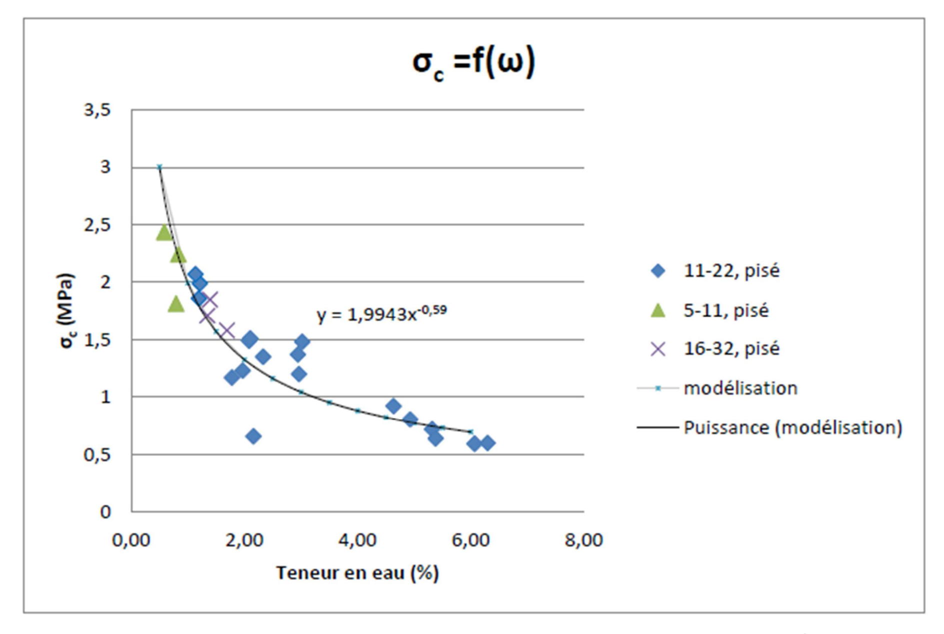


Figure 23 : Courbe d'évolution de la résistance à la compression en fonction de la teneur en eau pour une terre à pisé testée lors de l'étude du changement d'échelle, d'après [Filloux2012].

7.1 Comportement mécanique des matériaux secs

Le comportement mécanique des terres et des mélanges terre et chènevotte est déterminé à partir d'essais de compression simple sur éprouvettes cylindriques. Les courbes contrainte / déformation sont présentées ci-après. Les premiers résultats obtenus montrent clairement que les mélanges de terre et chènevotte présentent des comportements mécaniques élasto-plastiques avec une ductilité marquée.
A partir des courbes contrainte / déformation, les grandeurs caractéristiques suivantes sont déterminées :

- Module quasi élastique ou module d'Young, c'est la pente initiale quasi linéaire du comportement,
- Résistance à la compression simple, niveau maximal de contrainte qui est atteint,
- Niveau de déformation obtenu pour la contrainte maximale atteinte,

Les éprouvettes cylindriques, Ø 16cm et H 32cm ou Ø 11cm et H 22cm, sont testées en compression à l'aide d'une presse électrohydraulique Instron1273 équipée d'un capteur de force de 50kN ou 250kN dont la traverse se déplace de 5 mm/min pour les éprouvettes Ø 16cm et H 32cm ou 3,5 mm/min pour les éprouvettes Ø 11cm et H 22cm de terre et chanvre. La vitesse de montée en charge est de 0,35mm/min pour les éprouvettes Ø 11cm et H 22cm de terre pure. Cette valeur utilisée pour le terre-chanvre est inspirée des travaux précédents sur le béton de chanvre et chaux en analysant l'influence de la vitesse de sollicitation sur la déformation des échantillons [Couedel1998]. Pour comparaison, Barras [Barras2010] a utilisé pour ses travaux une vitesse de 3 mm/min pour les mélanges de terres et chanvre et une vitesse de 0,4mm/min pour la terre pure et Mollion [Mollion2009] une vitesse de 1,2mm/min pour la terre pure.
Un système d'acquisition automatique permet d'obtenir les valeurs du déplacement de la presse, et de la force appliquée (en kN). En se rapportant à la section et à la hauteur initiale de l'éprouvette avant essai, on en déduit les valeurs des contraintes (σ) et de la déformation axiale totale (ε). La courbe $\sigma = f(\varepsilon)$, permet alors de déterminer le module d'Young E total et si rupture il y a, la contrainte maximale (σmax) et la déformation maximale correspondant à cette contrainte.
Pour déterminer un module d'Young E sans prendre en compte les problèmes de frettage aux extrémités de l'éprouvette, les éprouvettes sont équipées de 3 capteurs de type extensomètre qui ont permis de mesurer le déplacement axial (dai) au niveau du tiers central de l'éprouvette. Les 3 capteurs de type extensomètres ont été positionnés au niveau du centre de l'éprouvette et espacés de 120° les uns des autres. Ils ont été fixés directement sur la surface latérale de l'éprouvette à l'aide d'élastiques. L'écart entre les deux extrémités de ces capteurs est de 8,75 cm, ce qui représente un peu plus du tiers de l'éprouvette. Ces capteurs ont une plage de mesure limitée à 5 mm.
Les extensomètres sont mis en place avant le début de l'essai.

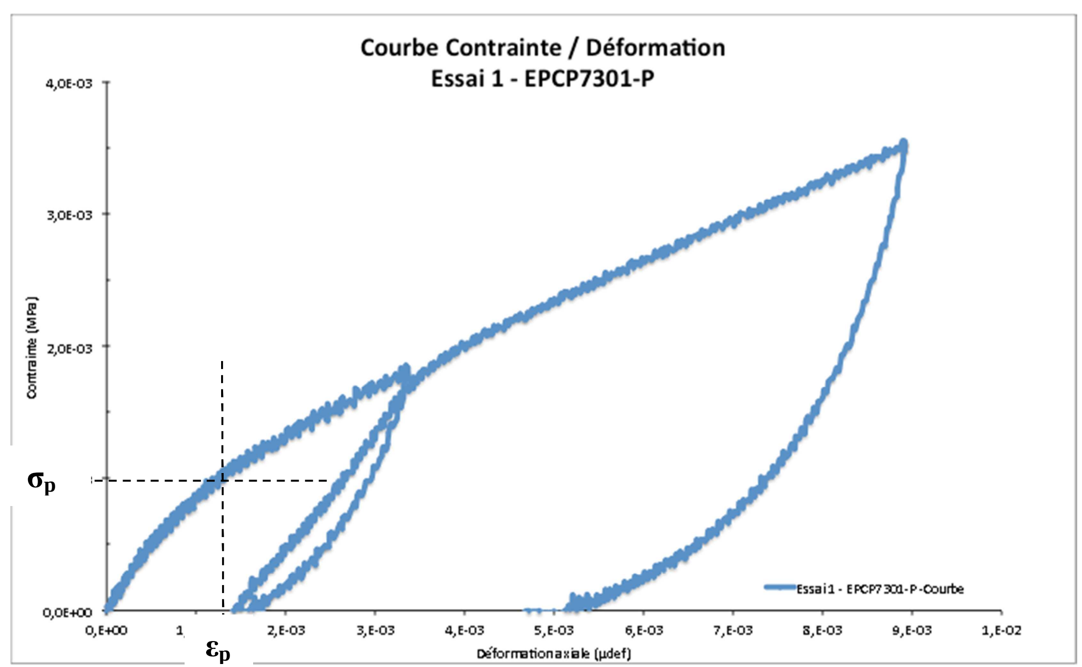


Figure 24 : Courbe contrainte déformation pour un mélange 70/30 à base de Terre à Pisé mis en œuvre par compactage Proctor. La limite de déformation plastique (εp) et la contrainte correspondante (σp) sont représentées.

La courbe présentée ci-dessus (figure 24) illustre une première phase de sollicitation du matériau avant de suivre une montée linéaire en contrainte correspondant à la zone élasto-plastique. Le premier cycle complet de décharge montre le comportement élastique du mélange terre et chanvre lors de la montée en charge.

7.1.1 Les terres pures

La figure 25 montre l'effet de la quantité d'eau à la mise en œuvre sur la résistance à la compression de la Terre Rouge mise en œuvre par compaction, caractérisée après traitement à 50°C. La compaction est de type Proctor pour les faibles quantités d'eau (5,7 et 7,8%) et très légère (quelques chocs sur le moule) pour la quantité d'eau élevée (15,7%). La quantité d'eau de 7,8% correspond à l'optimum Proctor et permet d'atteindre une masse volumique sèche proche de 2350kg/m^3.
La résistance mécanique est quasiment divisée par deux pour un échantillon mis en œuvre avec une quantité d'eau inférieure à l'optimum Proctor alors que sa masse volumique est peu diminuée et son retrait, déjà faible à l'optimum, est divisé par 2. La mise en œuvre à cette quantité d'eau très faible et ce niveau d'énergie de compaction, ne permet pas un contact suffisant des particules. Lorsque la quantité d'eau est doublée, la résistance mécanique n'est diminuée que de 18% mais le retrait est quasiment multiplié par 10. Ce peut être un choix de mise en œuvre retenue pour faciliter la réalisation de pièces tel que des petites briques car les échantillons préparés n'ont pas montré de fissuration.

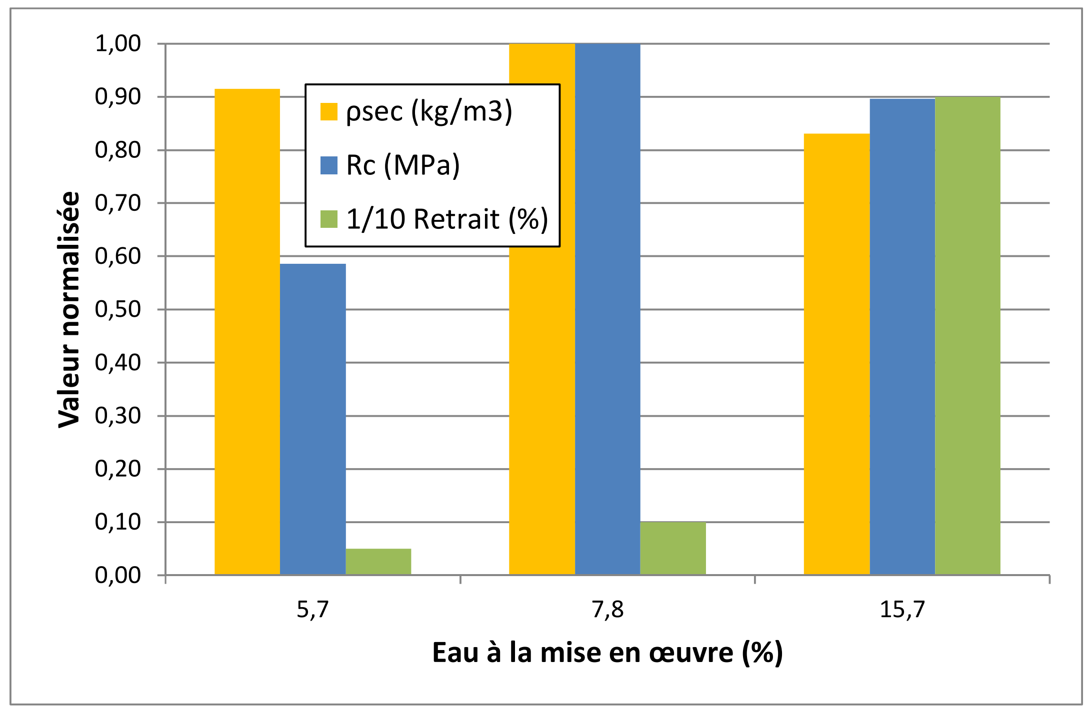


Figure 7 : Expression normalisée de la masse volumique sèche, la résistance à la rupture et le 1/10 du retrait pour la Terre Rouge compactée.

L'effet de la quantité d'eau à la mise en œuvre sur la résistance à la compression de la Terre à Pisé a également été caractérisé après traitement à 50°C. La mise en œuvre est réalisée par compaction de type Proctor pour la quantité d'eau correspondant à l'optimum (12,5%) et très légère (quelques chocs sur le moule) pour la quantité d'eau élevée (21,2%).
Le tableau 10 rassemble les caractéristiques physiques et la résistance mécanique des deux mélanges. La résistance à la rupture est pratiquement divisée par trois alors qu'elle est faiblement diminuée pour la Terre Rouge. Le retrait est multiplié par 5 pour la Terre à Pisé alors qu'il est multiplié par 9 pour la Terre Rouge.

Terre à pisé	dispersant	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	w_{essai} (%)	ρ_{sec} (kg/m3)		Retrait	R_c (MPa)		E_{local} (MPa)
					moy.	écart-type	%	moy.	écart-type	moy.
CP 100	-	3	21,2	0,7	**1750**	*21*	1,1	**1,8**	*0,1*	2800
CP 100	-	3	12,5	0,7	**1950**	*20*	0,2	**4,8**	*0,1*	6400

Tableau 10 : Caractéristiques physiques et résistance mécanique de la Terre à Pisé mise en œuvre à deux quantités d'eau.

L'effet de la quantité d'eau à la mise en œuvre est donc de nature différente selon les terres, en raison de leur constitution granulaire et le type / proportion des argiles. Prédire l'effet de la quantité d'eau reste donc délicat et une caractérisation reste nécessaire.

7.1.2 Les mélanges de terre et chanvre

Le graphe de la figure 26 montre les courbes contrainte-déformation pour des mélanges 70 /30 de terre et de chanvre mis en œuvre par compactage léger et vibro-compactage.
La répétabilité des résultats est le premier point à noter sur ce graphe ainsi qu'une différence significative de performance liée à la technique de mise en œuvre. Cela est principalement dû à une masse volumique des échantillons différente engendrée par la quantité d'eau dans le mélange lors de la préparation des mélanges et le mode de mise en œuvre.
Le tableau présenté ci-dessous (tableau 11) rassemble les données physiques sur les matériaux et les résultats mécaniques.

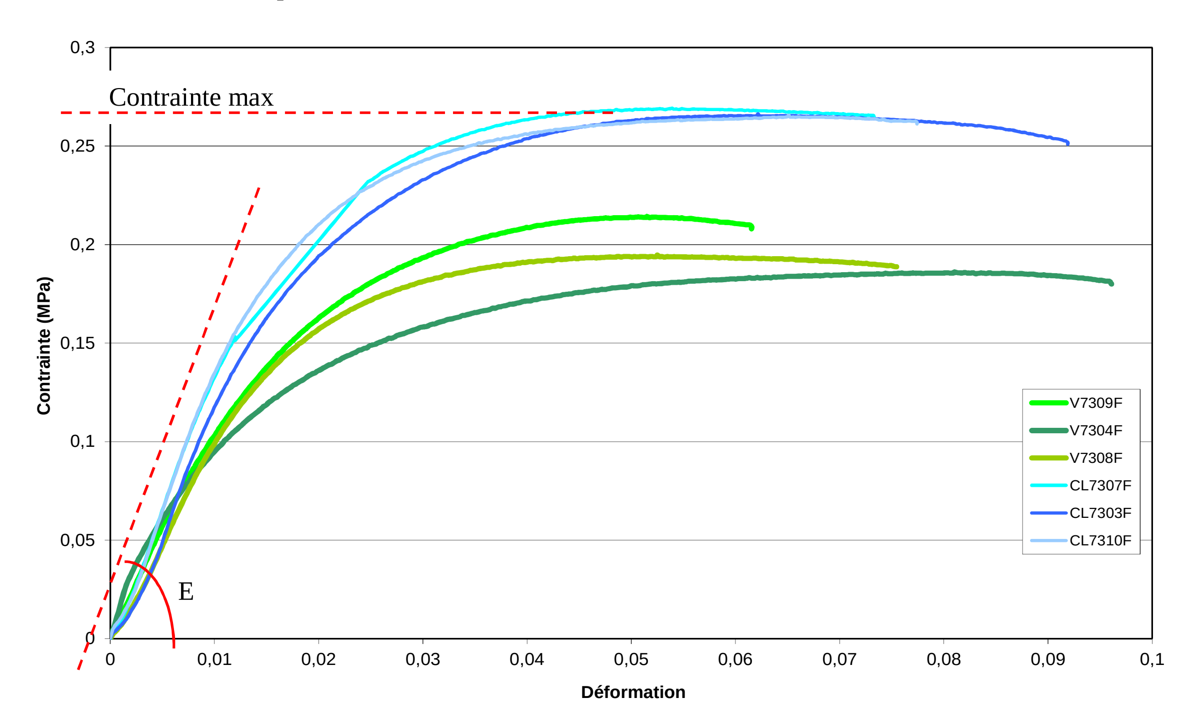


Fig.26 : Courbes contrainte déformation comparées pour des mélanges à base de AC0100 mis en œuvre par compactage léger (CL) et vibro-compactage (V).

	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	ρ_{sec} (g/cm3)		f_c (MPa)		E_{global} (Mpa)
			moy.	écart-type	moy.	écart-type	moy.
CL73	3	99	**0,41**	*0,02*	**0,27**	*0,00*	13
V73	3	90	**0,36**	*0,00*	**0,20**	*0,02*	10

Tableau 11 : Résultats d'essais mécaniques pour des mélanges massiques à 70% de AC0100 et 30% de chènevotte. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL) et par vibrocompactage (V).

La figure 27 présente les courbes contrainte-déformation pour des mélanges de terre et de chanvre mis en œuvre uniquement par compactage léger, mais à des proportions 70 /30 et 85/15. La répétabilité des résultats est à nouveau à souligner et une différence significative de performance liée cette fois à la proportion de terre et de chanvre d'une part et pour le mélange 85/15 à l'emploi d'un dispersant. La résistance mécanique significativement supérieure pour les mélanges contenant la plus faible proportion de chanvre est due principalement à la quantité de terre supérieure qui contient le liant et apporte donc la cohésion au composite. La masse volumique des échantillons est bien sur affectée en raison de la masse volumique supérieure de la terre. L'usage du dispersant quant à lui permet de réduire la quantité d'eau

nécessaire pour obtenir une suspension de terre, d'où une masse volumique des éprouvettes supérieures et une moindre porosité laissée par le départ de l'eau. Ce gain de masse volumique n'est pas la seule explication aux résistances mécaniques supérieures, mais également à la dispersion des particules les plus fines contenues dans la terre qui engendre dans le liant du matériau un meilleur arrangement des particules, donc de meilleurs contacts entre elles et au final une cohésion renforcée.

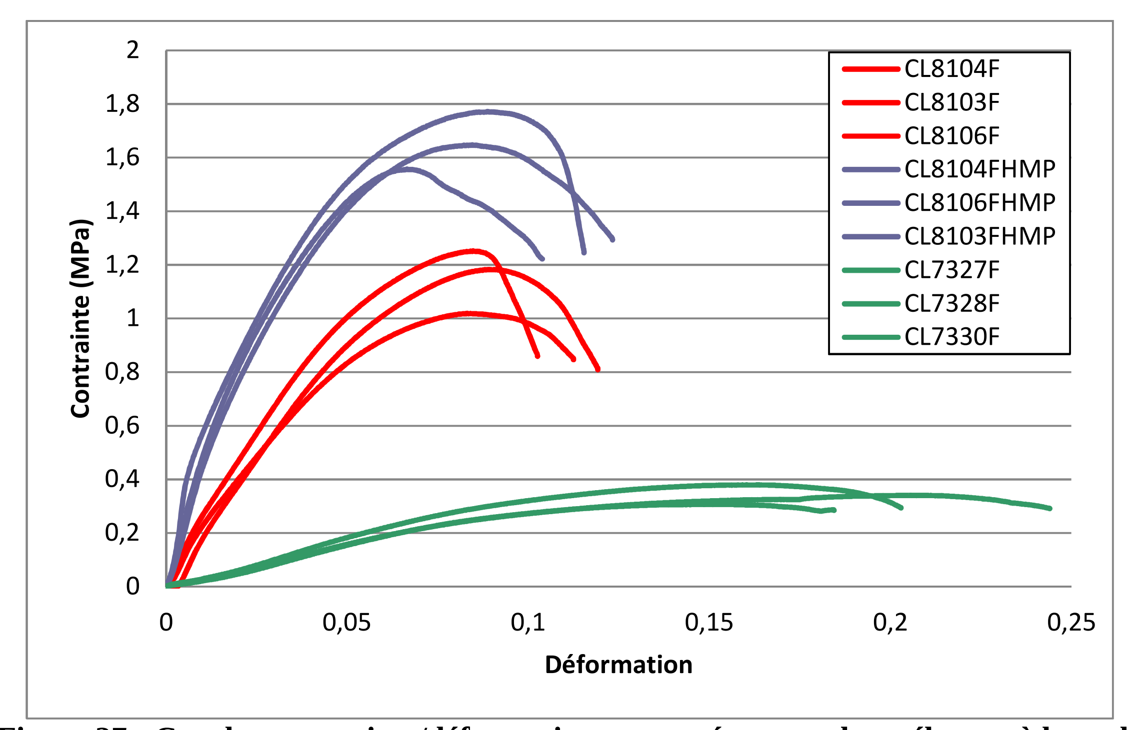


Figure 27 : Courbes contrainte/déformation comparées pour des mélanges à base de AC0100 à deux taux de chènevotte (15 et 30%), avec (CL81..FHMP) et sans dispersant (CL81..F). Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL).

Le tableau 12 présenté ci-dessous rassemble les données physiques sur les matériaux et les résultats mécaniques.

	dispersant	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	ρ_{sec} (g/cm3)		f_c (MPa)		E_{global} (MPa)
				moy.	écart-type	moy.	écart-type	moy.
CL73	-	3	81,9	**0,35**	*0,01*	**0,3**	*0,0*	4
CL81	-	3	53,5	**0,77**	*0,01*	**1,2**	*0,1*	20
CL81disp	0,5% HMP-Na	3	45,0	**0,79**	*0,00*	**1,7**	*0,1*	47

Tableau 12 : Résultats d'essais mécaniques pour des mélanges à base de AC0100 à deux taux de chènevotte (15 et 30%), avec et sans dispersant. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL).

La figure 28 rassemble les courbes contrainte/déformation pour les mélanges à base d'AC0100 et chanvre dans plusieurs proportions. L'effet du chanvre est notable, il réduit la résistance mécanique et augmente le niveau de déformation du mélange.

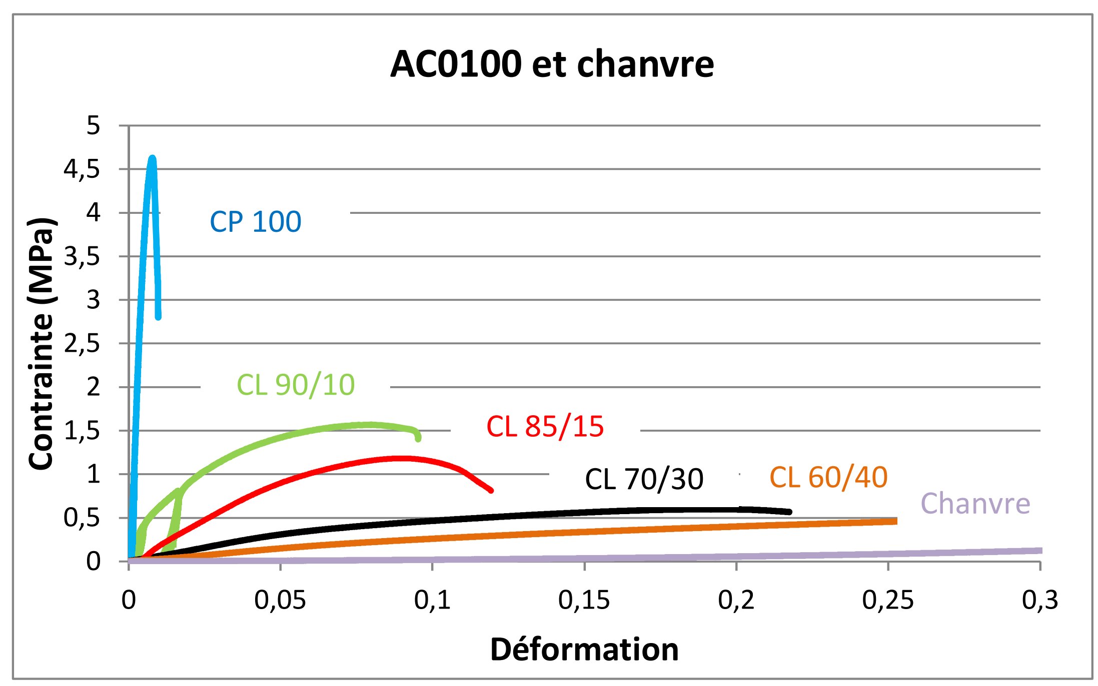


Figure 8 : Courbes contrainte/déformation comparées pour des mélanges à base de AC0100 à plusieurs taux de chènevotte. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL) sauf la terre pure par compactage Proctor (CP).

Le tableau 13 rassemble les caractéristiques physiques et la résistance mécanique des deux mélanges avec ajout de chanvre (10 et 15%) avec la Terre Rouge. On retrouve l'effet notable du chanvre déjà évoqué avec l'AC0100.
Des mélanges à base de Terre Rouge avec des ajouts supérieurs à 10% ont été réalisés mais leur comportement mécanique n'a pas été étudié car les éprouvettes montrent une grande fragilité lors des manipulations due au faible enrobage des particules de chanvre par la Terre Rouge. Il semble donc peu pertinent d'utiliser la Terre Rouge pour des dosages élevés de chanvre, contrairement à l'AC0100.

Terre rouge	dispersant	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	w_{essai} (%)	ρ_{sec} (kg/m3)		Retrait	R_c (MPa)		E_{local} (MPa)
					moy.	écart-type	(%)	moy.	écart-type	moy.
CL 90/10	HMPNa	2	35,2	0,67	**980**		0	**0,7**	*0,0*	60
CL 95/5	HMPNa	3	24,5	0,55	**1400**	*2*	n.d	**1,5**	*0,1*	500
CP 100	-	3	7,8	0,53	**2347**	*14*	0,2	**2,9**	*0,2*	1800
n.d : non déterminé										

Tableau 11 : Résultats d'essais mécaniques pour des mélanges à base de Terre Rouge à deux taux de chènevotte (5 et 10%), avec dispersant. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL) et par compactage Proctor (CP) pour la terre pure.

Le tableau 14 rassemble les caractéristiques physiques et la résistance mécanique des mélanges à base de Terre à Pisé et chanvre. L'effet du chanvre est à nouveau marqué, dès l'addition de 10% de chanvre dans la Terre à Pisé, la résistance à la rupture décroit fortement et est de même niveau que pour les mélanges à 30% de chanvre. La différence majeure entre

ces deux additions (10 et 30%) est le niveau de déformation correspondant à la rupture, il est multiplié par un facteur 4, le mélange 70/30 étant le plus ductile.

Terre à pisé	dispersant	nombre d' éprouvettes	w_{init} (%)	w_{essai} (%)	ρ_{sec} (kg/m3)		Retrait	R_c (MPa)		E_{local} (MPa)
					moy.	écart-type	%	moy.	écart-type	moy.
CL 70/30	-	3	67,3	1,8	**406**	*8*	0,0	**0,6**	*0,1*	4
CL 90/10	-	3	35,0	1,0	**990**	*18*	2,0	**0,7**	*0,1*	26
CL 90/10	-	3	38,8	0,9	**945**	*12*	2,0	**0,6**	*0,0*	36
CP 100	-	3	12,5	0,7	**1950**	*20*	0,2	**4,8**	*0,1*	6400

Tableau 12 : Résultats d'essais mécaniques pour des mélanges à base de Terre à Pisé à deux taux de chènevotte (10 et 30%), avec dispersant. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL) et par compactage Proctor (CP) pour la terre pure.

7.2 Comportement mécaniques des matériaux humides

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a été évaluée pour la Terre à Pisé mise en œuvre par compaction à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor.
Les teneurs en eau des éprouvettes sont obtenues par des traitements différents qui vont de l'état frais sans perte d'eau après la mise en œuvre, jusqu'à l'état cuit à 200°C pour déshydrater totalement les argiles. A la température de 200°C toutes les natures d'argiles sont déshydratées mais elles ne sont pas déshydroxylées, c'est-à-dire que l'eau libre est partie mais pas l'eau de constitution.
La figure 29 présente les courbes contrainte/déformation pour les échantillons après différents traitements et la figure 30 présente les résistances à la rupture en fonction de la teneur en eau au moment de l'essai. La résistance à la rupture augmente depuis l'état humide après la mise en œuvre jusqu'à l'état sec après traitement à 105°C, en raison d'une teneur en eau de plus en plus faible et des forces capillaires de plus en plus fortes. Aux forces capillaires s'ajoute les forces de frottement entre les grains, sensibles également à la teneur en eau, et vraisemblablement une cristallisation des sels dissous.
A la température de 105°C, il subsiste encore une part d'eau libre retenue par les argiles. Cette quantité d'eau est variable selon le type d'argile et il faut atteindre environ 150°C pour totalement déshydrater tous les types les types d'argile. Un traitement à 200°C permet une totale déshydratation des argiles. La fig 30 montre son effet sur la terre à pisé : la résistance à la compression est du niveau de celle après un traitement à 50°C, donc relativement élevée. Cet essai confirme que les forces capillaires ne sont responsables que d'une partie de la résistance mécanique.

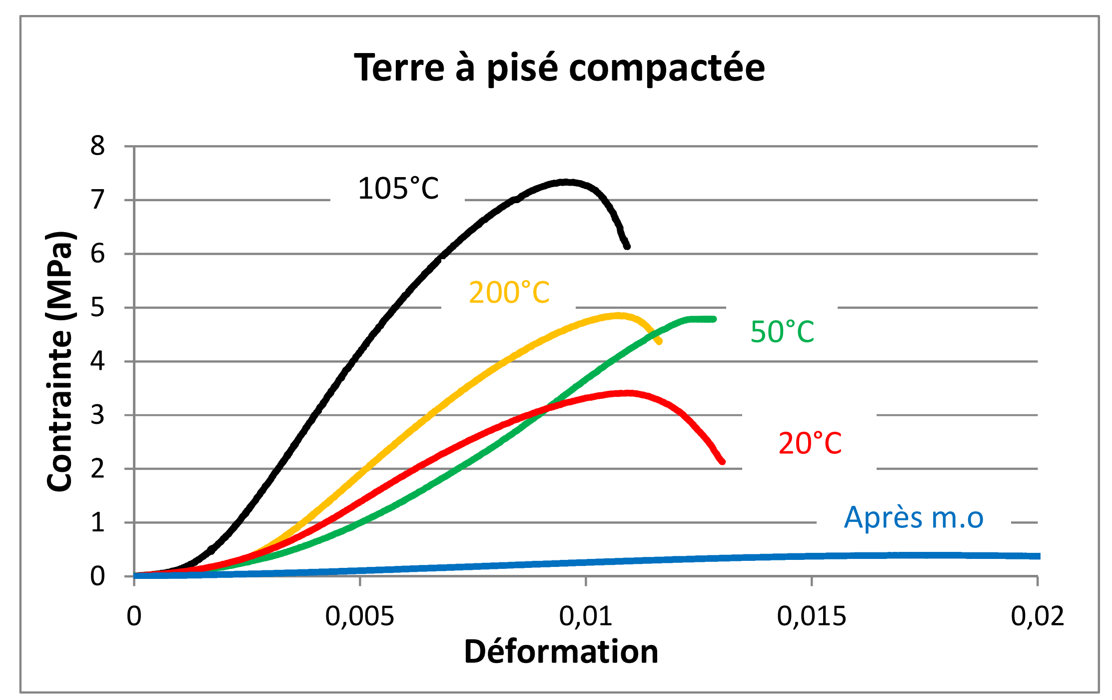


Figure 9 : Courbes contrainte/déformation comparées pour des mélanges de Terre à Pisé à plusieurs teneurs en eau. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage Proctor (CP) à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor.

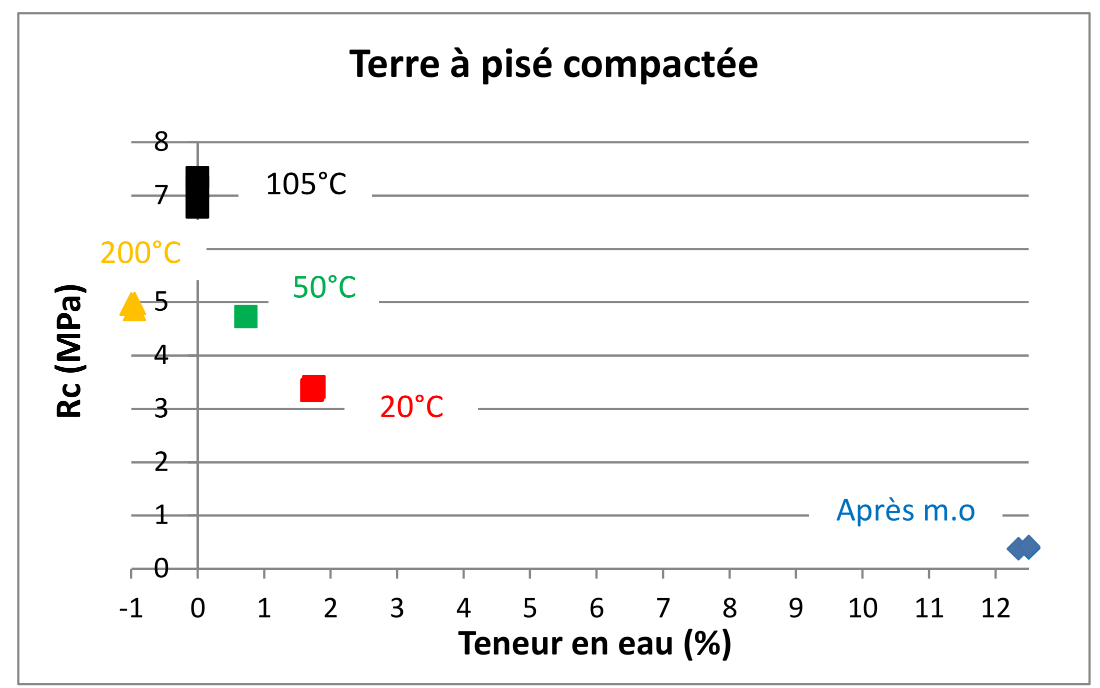


Figure 10 : La résistance à la compression en fonction de la teneur en eau, pour des mélanges de Terre à Pisé. Trois points sont représentés pour chaque teneur en eau.

L'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques a également été évaluée pour un mélange de Terre à Pisé avec du gravier et du sable, dans la continuité des travaux menés par P-E Pirat et R. Filloux à l'INSA-GCU. Ce mélange a été élaboré pour augmenter la compacité du matériau et diminuer les risques de fissuration, en utilisant le modèle d'Andreasen. La figure 31 présente les différentes distributions granulaires des matériaux et du modèle.
La mise en œuvre a été réalisée par compaction à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Les résultats montrent des éprouvettes d'environ 1950kg/m3 pour la Terre à Pisé et d'environ 2100kg/m3 pour le mélange 532 (50% Terre à Pisé + 30% gravier 4-11mm + 20% sable 0-4mm).

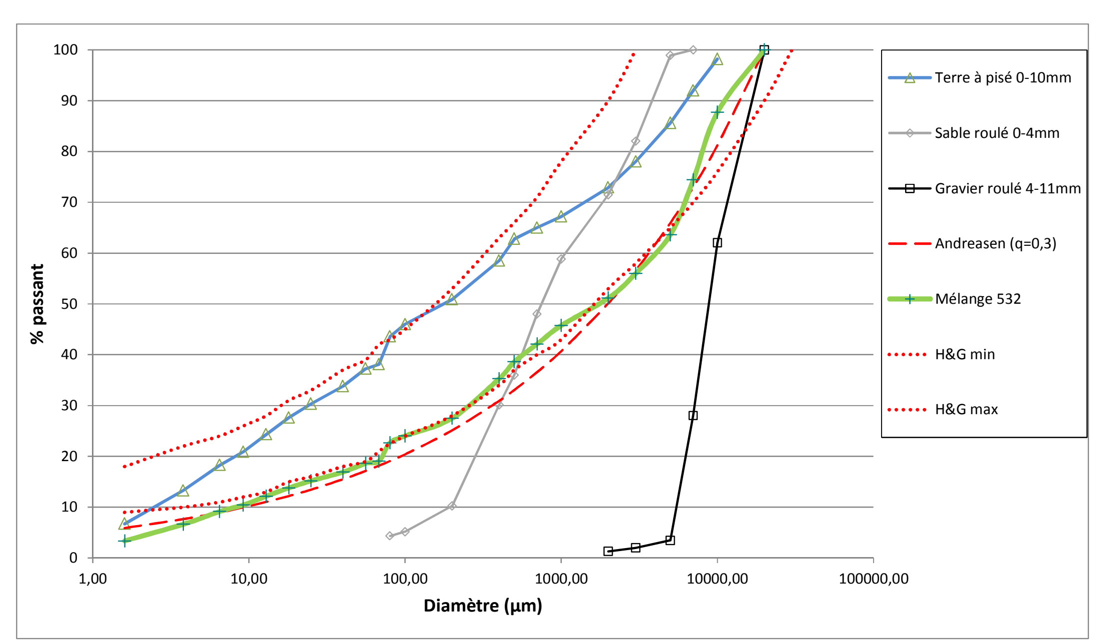


Figure 11 : Distributions granulaires des différents agrégats, du mélange 532, du modèle Andreasen et des limites préconisées pour le pisé par Houben et Guillaud.

On retrouve le même comportement que précédemment avec la Terre à Pisé, un maximum de résistance à la compression après un traitement à 105°C (figure 32). La dispersion des résultats pour les échantillons traités à 50°C est inhabituelle et provient vraisemblablement d'un défaut d'homogénéité lors de la mise en œuvre.

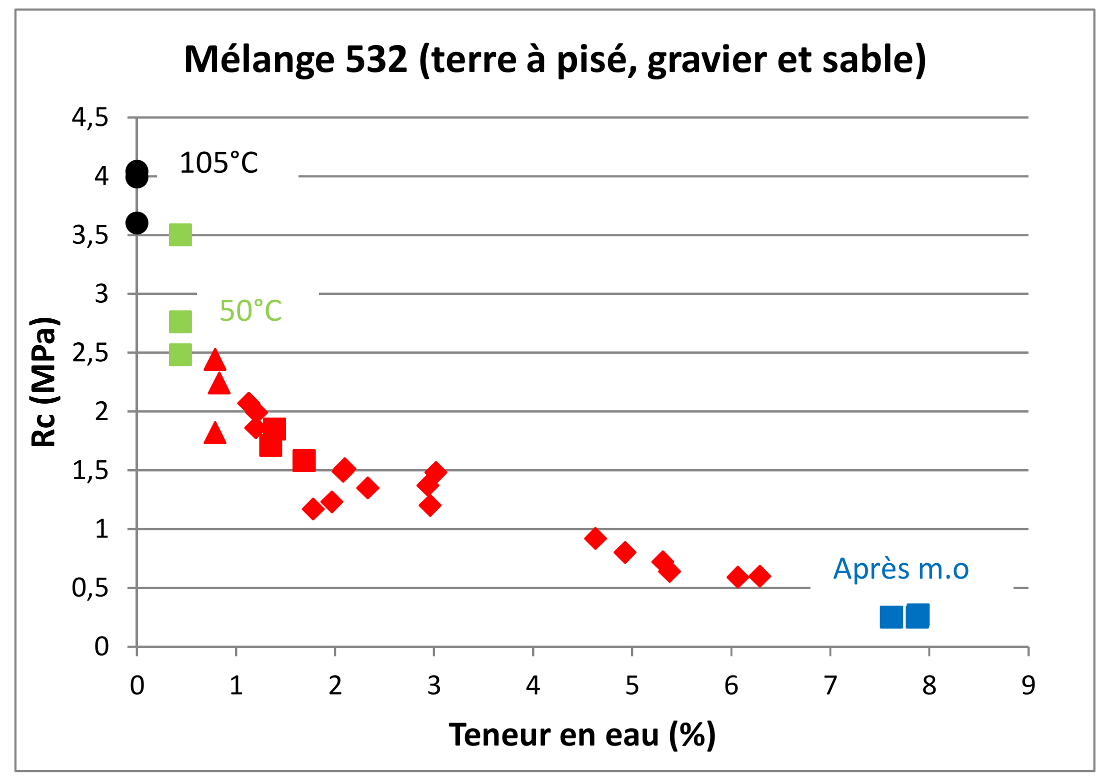


Figure 12 : La résistance à la compression en fonction de la teneur en eau, pour des mélanges 532 (Terre à Pisé, gravier et sable).

Le mélange 532 est plus dense que la terre à pisé pure, 2100 contre 1950kg/m3, et pourtant le mélange 532 montre des résistances à la compression plus faible que la terre à pisé. Ceci est dû à une proportion d'argiles et autres colloïdes divisée de moitié dans le mélange avec gravier et sable. Le mélange 532 a donc augmenté sa compacité et sa densité en incorporant des agrégats denses et inertes, aux dépends de sa cohésion en diminuant sa partie la plus fine responsable de la cohésion. On retrouve ici des observations faites par M. Moevus dans le livrable 1 et par M. Hall [Hall2003], le gain de masse volumique n'est pas gage de gain de résistance mécanique pour une terre donnée.

8. Mesures thermiques

Un des intérêts majeurs de l'association de la terre et du chanvre est d'obtenir un matériau aux propriétés thermiques lui permettant de s'inscrire, selon les dosages, dans le registre des matériaux à isolation répartie. Ce type de configuration offre l'avantage d'une utilisation de ce matériau multi-fonctionnel dans toute son épaisseur afin d'assurer à la fois la résistance mécanique et l'isolation thermique.

L'un des objectifs majeurs des caractérisations menées sur les mélanges de terre et chanvre consiste à modéliser le comportement thermique du composite terre-chanvre. Pour mener à bien cet objectif, un certain nombre de caractérisations expérimentales sont nécessaires sur les matériaux isolés, c'est à dire les terres d'un côté, le chanvre de l'autre et également sur des compositions choisies.

Des résultats d'études menées sur des matériaux qualifiés de « matériaux à isolation répartie » sont présentés en première partie afin de situer le contexte thermique avec des matériaux proches. Jean-Paul Laurent [Laurent1986] a travaillé sur de nombreuses compositions à base de terre et montré la relation entre la conductivité thermique et la densité (figure.33), relation qu'il ajuste selon les terres étudiées. La figure 33 présente des résultats sur le torchis, un mélange de terre crue et de paille dans différentes proportions. C. Boutin [Boutin1996] a travaillé sur le béton cellulaire autoclavé et également obtenu à partir de la technique d'homogénéisation auto-cohérente la relation entre la conductivité thermique et la densité pour des gammes de densité plus resserrées (entre 300 et 750 kg/m^3) (figure.34). V. Cerezo [Cerezo2005] a appliqué cette technique au cas des bétons de chaux et chanvre (figure.35).

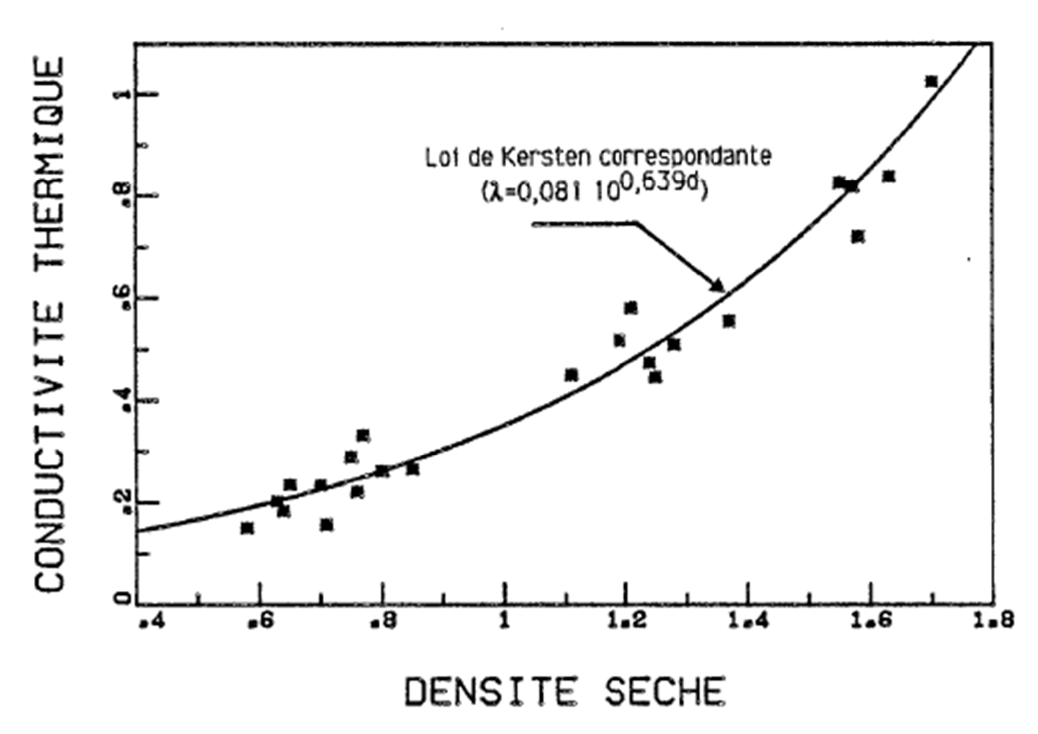


Figure 13 : Evolution de la conductivité thermique d'un mélange sec de terre à torchis en fonction de sa masse volumique, d'après [Laurent1986]. La loi de Kersten est une loi semi-empirique de type λ=A.10^{Bd}, avec d la densité sèche et A et B des paramètres à ajuster pour chaque terre.

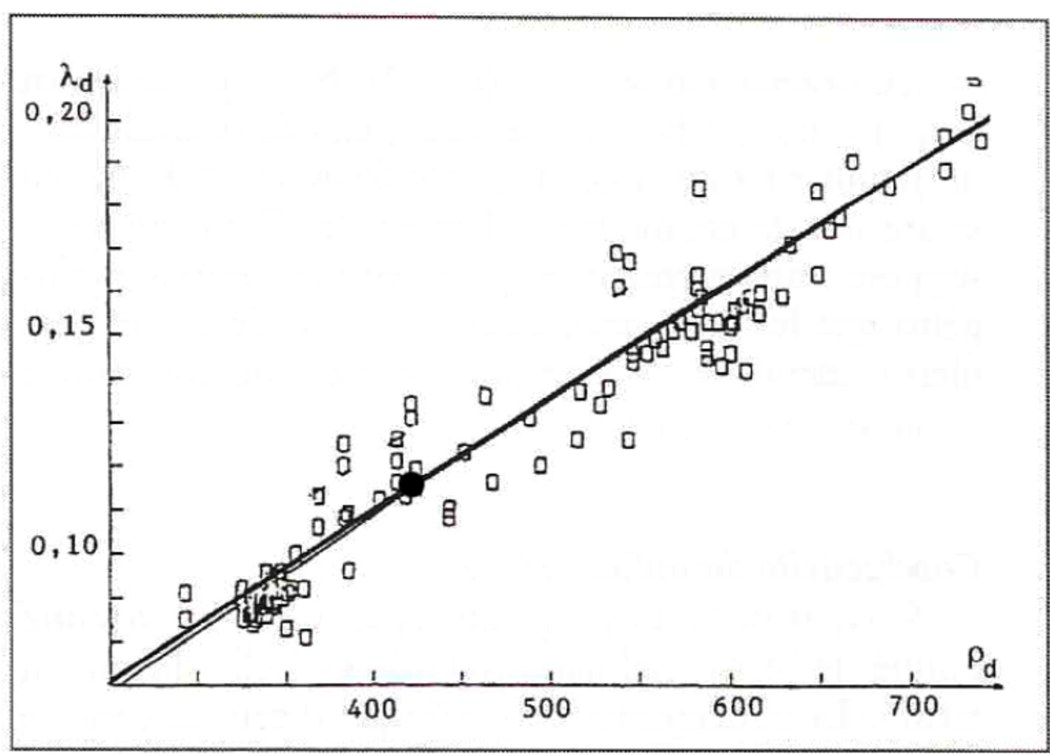


Figure 14 : Evolution de la conductivité thermique du béton cellulaire sec en fonction de sa masse volumique, d'après [Boutin1996]. Le point noir désigne un matériau de masse volumique 425kg/m3 et 0,11 W/m.K.

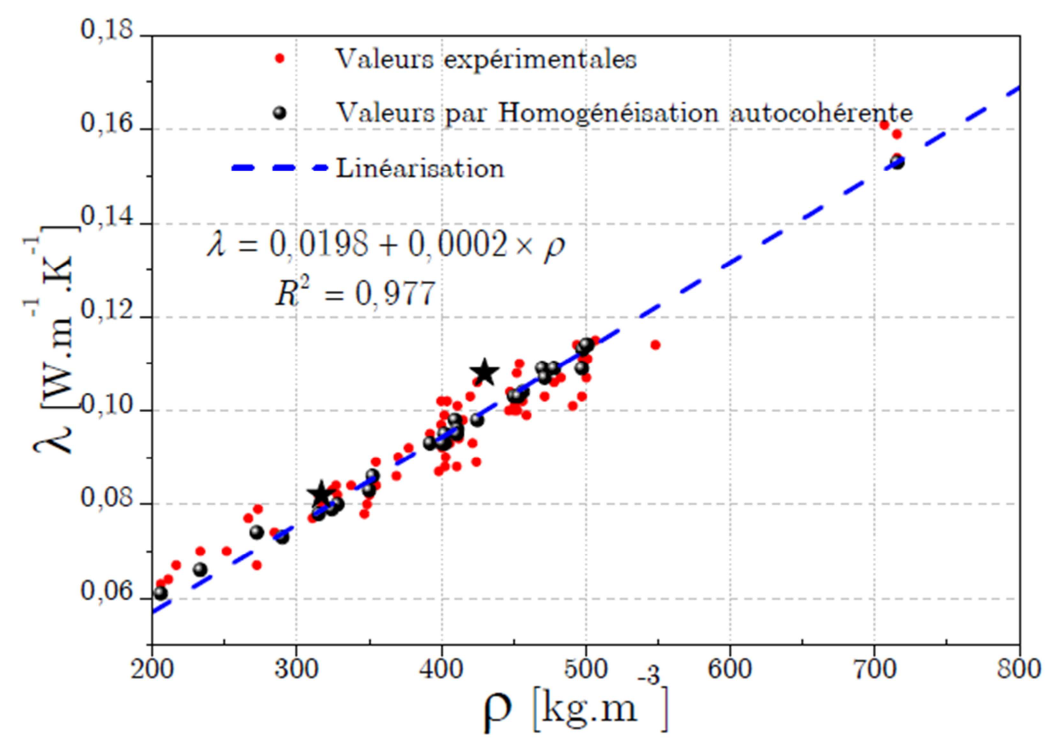


Figure 15 : Evolution de la conductivité thermique du béton sec de chaux et chanvre en fonction de sa masse volumique, d'après [Cerezo2005]. Les bétons HLC1 et HLC2, repérés par les deux étoiles, correspondent à des compositions types utilisées en mur ou toit.

L'influence de la teneur en eau des matériaux sur la conductivité thermique est également à prendre en considération. Cet aspect a été étudié dans les études menées sur les bétons de chanvre et chaux, réalisées par V. Cerezo [Cerezo2005]. La figure.36 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique des échantillons pour différents conditionnements hydriques. L'effet de l'humidité est marqué pour tous les mélanges, de faibles masses volumiques à plus fortes masses volumiques. Les formulations ne sont malheureusement pas précisément mentionnées car il aurait été intéressant de connaitre la proportion de chanvre dans le matériau étant donné sa forte hygroscopicité. Doit-on attendre une plus forte sensibilité des matériaux les plus chanvrés à l'humidité qui conduirait à une plus forte variation de leur conductivité thermique.

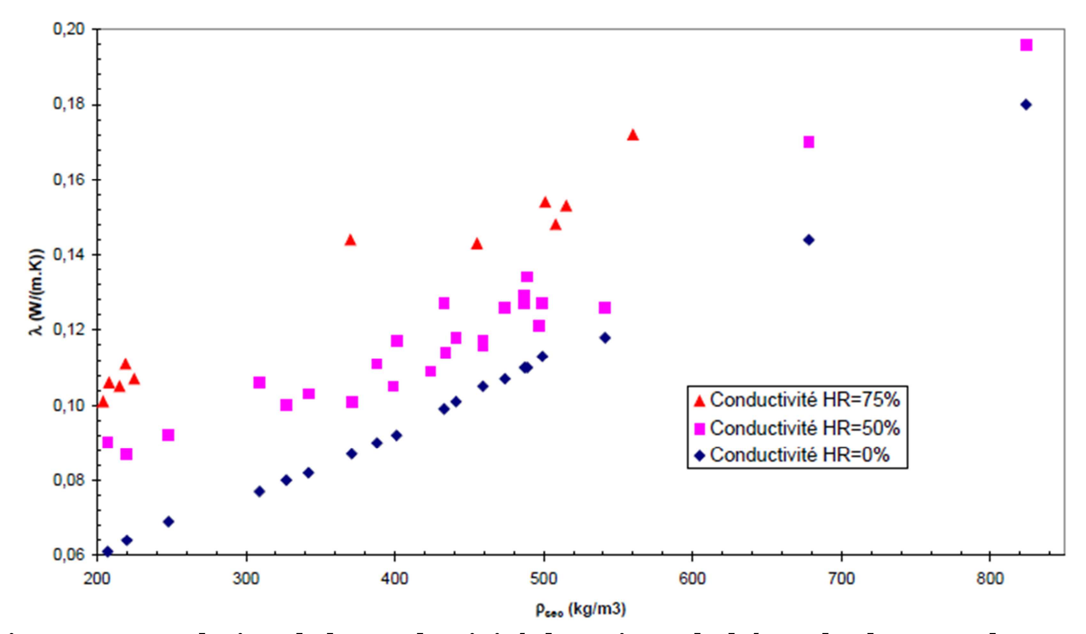


Figure 36 : Evolution de la conductivité thermique du béton de chaux et chanvre en fonction de l'humidité relative, d'après [Cerezo2005]. Les bétons sont testés en régime permanent.

8.1 Conductivité thermique des matériaux secs

8.1.1 Dispositifs expérimentaux

Les premiers essais sur les mélanges de terre et chanvre ont permis de configurer le dispositif de mesure, système dit à fil chaud, et de tester la sensibilité aux divers paramètres expérimentaux (durée de sollicitation et puissance thermique dissipée). Le dispositif utilisé (Neotim FP2C) permet la détermination à la fois de la conductivité thermique et de la chaleur massique à partir de la mesure de l'effusivité. Le dispositif permet une mesure en régime transitoire car le principe repose sur la génération d'un pic de chaleur (typiquement d'un à quelques degrés) et sur le suivi de la température au cours du temps (typiquement 0,5 à 1 min.).
Ce dispositif à fil chaud, qui consiste à placer une carte souple (format 5x8cm) contenant une résistance et un thermocouple, est très sensible à l'état de surface des échantillons et au niveau de contact entre la carte et l'échantillon. Ces contraintes expérimentales conduisent à une forte exigence dans la préparation des échantillons ainsi que pendant la mesure en multipliant les essais et en prenant soin d'éviter les phénomènes de convection.

Un second dispositif a également été utilisé, disponible chez Mateis à l'INSA. Ce dispositif reprend la méthode du fil chaud et consiste à insérer un fil résistif dans l'échantillon testé. Ce fil permet de générer une source de chaleur au sein de l'échantillon. Cette émission constante de chaleur se dissipe radialement dans l'échantillon. La variation de température en fonction du temps permet de déterminer la conductivité du matériau.
Cette méthode permet de déterminer la conductivité thermique moyenne d'une éprouvette, en s'affranchissant totalement des états de surfaces externes et des phénomènes de convection pendant la mesure. Toutefois, ce dispositif n'a pas permis de gagner en précision de mesure, les résultats restent dispersés avec parfois une élévation de température très élevée (supérieure à 100°C). La cause possible de perturbations tient aux défauts ponctuels tels que la macroporosité au voisinage du fil au sein de l'échantillon.

Les mesures de conductivité thermique présentées dans les paragraphes suivants sont issues de mesures effectuées avec l'appareil Neotim, disponible à l'ENTPE.

V. Cerezo [Cerezo2005] a utilisée pour ses travaux « la boite chaude gardée », un dispositif dit à régime permanent alors que les dispositifs détaillés précédemment sont dits à régime transitoire. Le dispositif des boites chaudes n'est malheureusement plus en état de fonctionnement à l'ENTPE et ce type d'essai nécessite un temps moyen de 24h par mesure pour atteindre une bonne stabilité alors que les mesures avec les dispositifs à fil chaud sont réalisées en quelques minutes. Il pourrait être intéressant de caractériser les matériaux à base de terre et chanvre avec un tel dispositif afin d'obtenir des résultats précis.

8.1.2 Conductivité thermique des matériaux secs

Les mesures indiquent une conductivité thermique sur matériau séché à l'ambiante entre 0.11 et 0.15 W/m.K pour un mélange à 30% en masse de chanvre, associé à l'AC0100.

Le type de mise en œuvre par compactage léger ou par vibro-compactage conduit à des écarts notables car les masses volumiques des matériaux mis en place différent ce qui se traduit par un volume d'air emprisonné ou une porosité différents.
Il apparaît donc une diminution marquée de la conductivité (division par un facteur de l'ordre de 10 en comparaison des terres crues [Arnaud2011]) pour un dosage en chènevotte de 30 % en masse.

Le tableau 15 présente les résultats des mesures thermiques de mélanges d'AC0100 et chanvre, avec et sans dispersant. Les résultats de conductivité thermique montrent l'effet de la masse volumique sur la conductivité thermique. Comme points de comparaison, le chanvre sec en vrac à 120kg/m^3 présente une conductivité thermique d'environ 0,05 W/m.K et l'AC0100 sèche et compactée à environ 2000kg/m^3 présente une conductivité thermique de l'ordre de 1,0 W/m.K.

	dispersant	nombre d' éprouvette	w_{init} (%)	ρ_{sec} (g/cm3)		λ (W/m.K)	
				moy.	écart-type	moy.	écart-type
CL73	-	3	81,9	**0,35**	*0,01*	**0,11**	*0,00*
CL81	-	3	53,5	**0,77**	*0,01*	**0,22**	*0,02*
CL81disp	0,5% HMPNa	3	45,0	**0,79**	*0,00*	**0,26**	*0,02*

Tableau 15 : Résultats de mesures thermiques pour des mélanges à base de AC0100 à deux taux de chènevotte (15 et 30%), avec et sans dispersant. Les mélanges sont mis en œuvre par compactage léger (CL) et séchés à 50°C avant mesure.

La figure 37 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la masse volumique pour des mélanges secs, confectionnés avec le chanvre et la terre AC0100. Les résultats présentés pour les mélanges sont une moyenne d'au moins 6 mesures pour un mélange donné. Toute la gamme de masses volumiques est représentée, du chanvre présentant une masse volumique apparente proche de 120Kg/m^3 à la terre pure compactée présentant une masse volumique apparente proche de 1950kg/m^3. On retrouve un écart important, avec un facteur proche de 20, entre les conductivités thermiques du chanvre et de la terre compactée. Cette large gamme de conductivités thermiques permet de confectionner un mélange adapté aux performances attendues.

La courbe établie grâce à la loi de Kersten se trouve également sur la figure 37. Cette loi déjà utilisée par J.P. Laurent [Laurent1986] pour modéliser les conductivités thermiques de plusieurs terres est une loi semi-empirique de type $\lambda=A.10^{B.\rho}$ dont les paramètres A et B sont calés expérimentalement. Cette loi ne montre pas une bonne correspondance sur la plage de masses volumiques considérées : dans les masses volumiques basses (MVA < 400kg/m3) l'écart est sensible entre les points expérimentaux et la loi de Kersten. De plus, les paramètres A et B utilisés dans cette loi restent sans lien avec les caractéristiques des matériaux, d'où des valeurs pour A et B déduites de l'expérience.

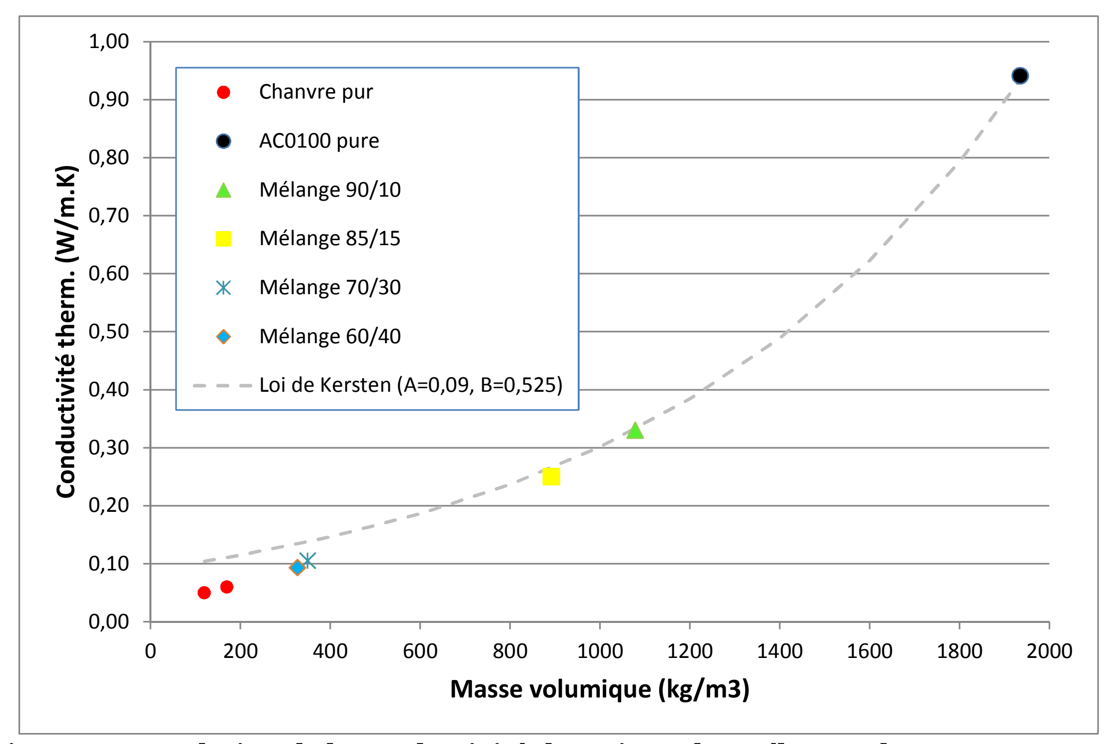


Figure 37 : Evolution de la conductivité thermique des mélanges de terre AC0100 et chanvre en fonction de leur masse volumique sèche. La loi de Kersten est de type $\lambda=A.10^{B.\rho}$

8.2 Modélisation par la méthode auto-cohérente

La méthode auto-cohérente permet de calculer la conductivité thermique d'un mélange à partir de la formulation et de la densité du mélange. Le principe de la méthode est présenté puis les résultats expérimentaux sont comparés aux résultats calculés.

La méthode auto-cohérente a été initialement développée pour la caractérisation mécanique des milieux hétérogènes (élasticité et élastoplasticité), puis a été exploitée pour la caractérisation thermique [Hashin1968]. Ainsi Boutin en 1996 [Boutin1996] propose son utilisation pour évaluer la conductivité thermique du béton cellulaire en fonction de sa densité sèche puis en fonction de sa teneur en eau. Arnaud en 2000 [Arnaud2000b] utilise cette méthode pour évaluer la conductivité thermique de bétons et de laines de chanvre. Enfin, Cerrezo en 2005 [Cerezo2005] l'utilise pour déterminer un modèle prédictif de la conductivité thermique du béton de chanvre sous différentes conditions hygrométriques. Nous allons tenter ici de l'appliquer aux bétons de terre et de chanvre.

8.2.1 Principe

L'objectif de la méthode d'homogénéisation auto-cohérente (HAC) est de déterminer les caractéristiques macroscopiques d'un matériau hétérogène en s'appuyant sur l'analyse physique d'un échelon microscopique représentatif du matériau. Le matériau est modélisé à l'aide d'un motif générique qui permet de reconstituer l'ensemble du matériau à l'échelle macroscopique. La détermination des propriétés de ce matériau homogène équivalent se fait en réalisant une moyenne énergétique en considérant que l'énergie dans le matériau hétérogène est identique à l'énergie du matériau homogène équivalent soumis aux mêmes conditions aux limites. Cette méthode présente l'intérêt de pouvoir calculer directement les valeurs des paramètres caractéristiques du matériau au niveau macroscopique à partir des caractéristiques de chaque constituant. De plus, la microstructure du matériau hétérogène n'a pas besoin d'être connue a priori.
Le matériau hétérogène est ici assimilé à un matériau homogène équivalent dont on doit déterminer les caractéristiques. Ce matériau homogène est représenté par un assemblage d'inclusions sphériques de tailles variables.

Ainsi, un milieu biphasique tel que les particules de chanvre, est constitué d'une sphère de rayon Ra représentant le constituant a (λ_a, ρ_a), l'air pour notre exemple, qui est entouré par une coquille concentrique de rayon externe Rpc (λ_{pc}, ρ_{pc}) (figure 38), la particule de chanvre dans notre cas. L'ensemble est noyé dans une matrice homogène équivalente λ_{eq}, ρ_{eq}. La conductivité thermique du matériau hétérogène est obtenue à partir de la concentration des constituants et de leur conductivité propre.

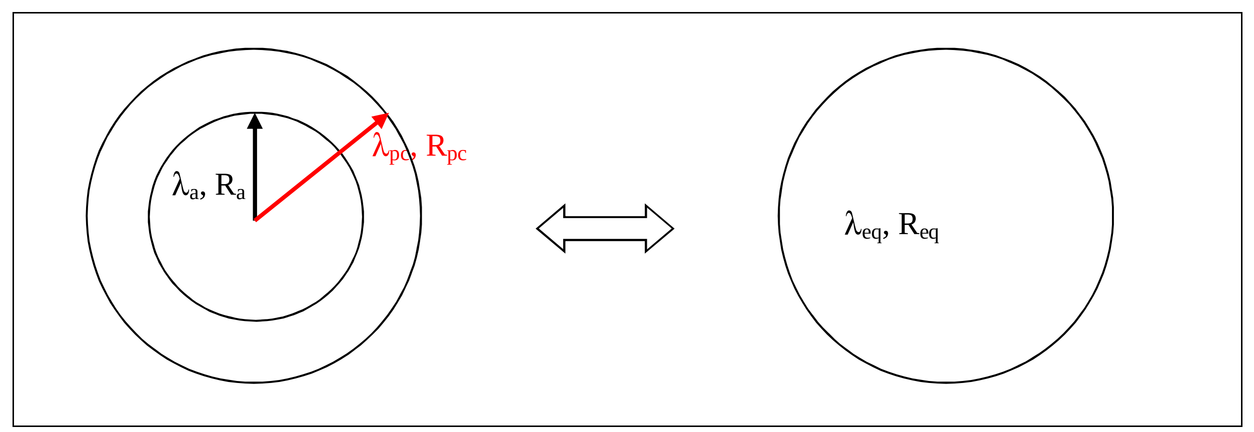


Figure 38 : Modèle à deux inclusions représentant la chènevotte

Soit ε_v la concentration volumique du constituant a : $\varepsilon_v=(R_a/R_{pc})^3=1-(\rho_c/\rho_{pc})$

La résolution de l'équation de la chaleur, en respectant les conditions aux limites, c'est-à-dire la continuité du flux et de la température aux interfaces, conduit à l'expression de la conductivité thermique équivalente du milieu homogénéisé biphasique [Boutin1996], [Arnaud2000b] :

$$\frac{\lambda_c}{\lambda_{pc}} = 1 + \frac{\varepsilon_v}{\left[\frac{1-\varepsilon_v}{3} + \frac{1}{\lambda_a/\lambda_{pc} - 1}\right]}$$

8.2.2 Application au chanvre sec en vrac.

L'expression de la conductivité thermique équivalente, présentée précédemment, permet d'exprimer la conductivité du chanvre en fonction de sa masse volumique :

$$\lambda_c = \lambda_{pc}\left(1 + \frac{\varepsilon_v}{\left[\frac{1-\varepsilon_v}{3} + \frac{1}{\lambda_a/\lambda_{pc} - 1}\right]}\right)$$

En remplaçant ε_v par son expression, l'expression devient :

$$\lambda_c = \lambda_{pc}\left(1 + \frac{1 - \frac{\rho_c}{\rho_{pc}}}{\left[\frac{\rho_c}{3\rho_{pc}} + \frac{1}{\lambda_a/_{\lambda_{pc}} - 1}\right]}\right)$$

Avec la conductivité thermique de l'air sec à 20°C, λ_a = 0.026W/m.K.
La masse volumique moyenne de la particule est $\rho_{pc} \approx$ 320 kg/m3. De plus, pour ρ_c = 155 kg/m^3, il a été mesuré λ_c = 0,058 W/m.K. En intégrant ces valeurs dans l'équation ci-dessus, on déduit la conductivité de la particule seule λ_{pc} = 0,102 W/m.K. Finalement, on peut exprimer la conductivité du chanvre en vrac en fonction de sa masse volumique en remplaçant les valeurs numériques dans l'équation ci-dessus :

$$\lambda_c = 0.102\left(1 + \frac{1 - \frac{\rho_c}{320}}{\left[\frac{\rho_c}{960} - 1.342\right]}\right)$$

La figure 39 présente l'évolution de la conductivité thermique du chanvre en fonction de sa masse volumique. Les résultats fournis par ce modèle théorique sont cohérents avec les mesures expérimentales.

Des échantillons de chanvre sec de différentes masses volumiques sont obtenus par des niveaux de compactage différents.

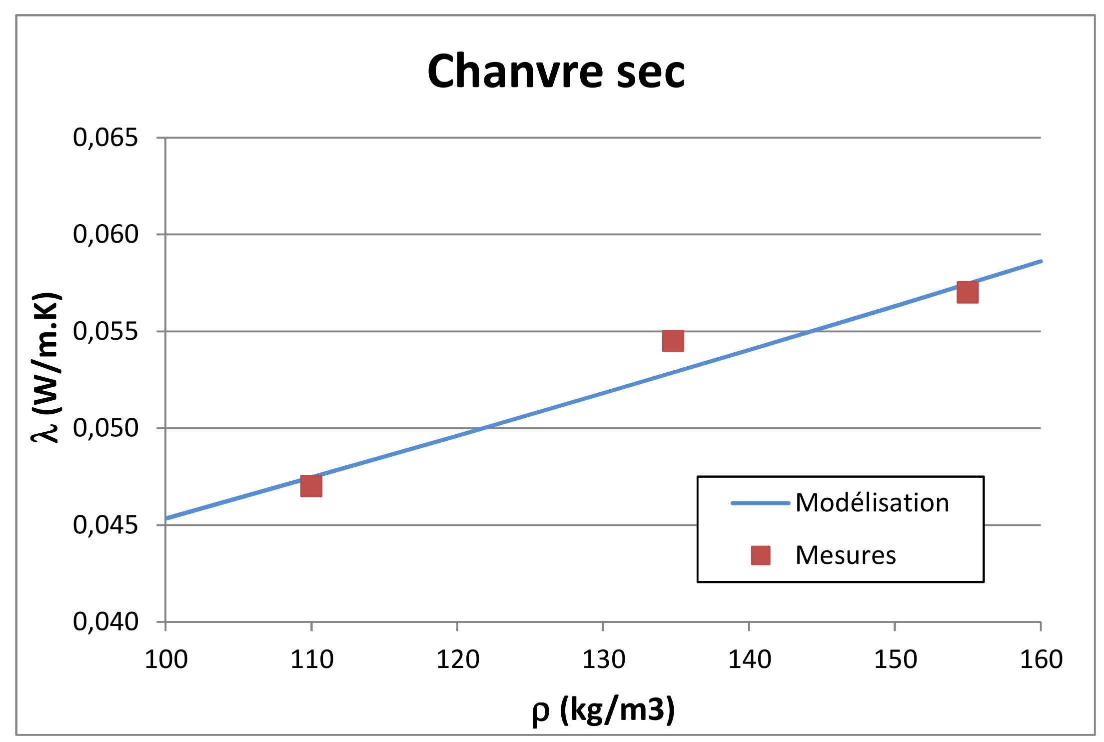


Figure 16 : Evolution de la conductivité thermique du chanvre en fonction de sa masse volumique sèche.

Le modèle théorique HAC est un modèle non linéaire mais linéaire sur l'étendue des points considérés.

8.2.3 Application à la Terre à Pisé sèche et à l'AC0100.

Les échantillons de Terre à Pisé et d'AC0100 sont obtenus par l'ajout de quantités d'eau de gâchage différentes d'où des mises en œuvre distinctes, du compactage pour le moins humide, au coulage sans ségrégation apparente pour le plus humide.
Les échantillons sont préparés sous forme de plaque de 3 à 5 cm d'épaisseur et rectifiés si besoin après séchage pour présenter une surface la plus plane et lisse possible.

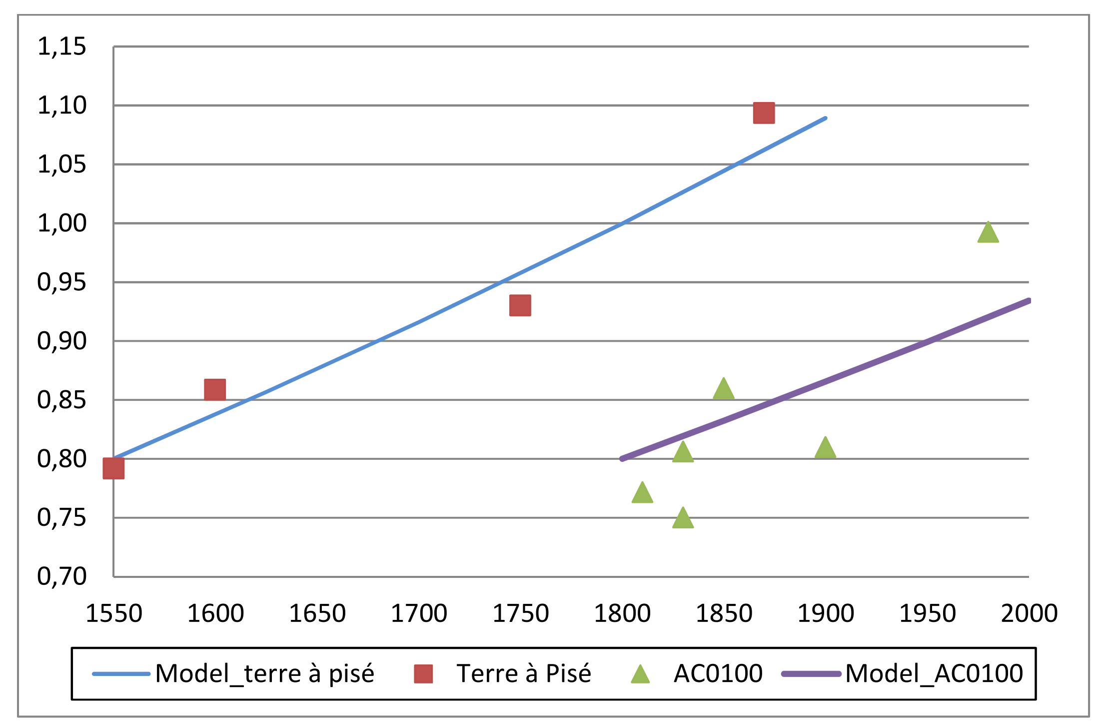


Figure 40 : Evolution de la conductivité thermique de la Terre à Pisé et de l'AC0100 en fonction de la masse volumique sèche déterminée par la méthode dite des trois pesées.

La figure 40 présente l'évolution de la conductivité thermique de la Terre à Pisé en fonction de sa masse volumique sèche. Les résultats fournis par le modèle théorique HAC sont, comme pour le chanvre, cohérents avec les mesures expérimentales.
Cette cohérence avec le modèle théorique pour la Terre à Pisé n'est pas aussi probante pour la terre AC0100. Deux séries d'échantillons ont été préparées avec l'AC0100 pour obtenir des mesures expérimentales fiables et tenter d'expliquer les incohérences avec le modèle HAC. La technique de la mesure peut expliquer la dispersion des résultats, elle impose un bon contact avec une surface sans défaut. Dans la réalité, il est délicat d'obtenir une surface toujours bien plane en raison des déformations dues au séchage. De plus une macroporosité, assez fréquente dans les échantillons préparés, peut perturber les mesures.

Le chanvre comme la terre à pisé présentent une évolution quasi linéaire de la conductivité thermique avec la masse volumique du matériau, et l'AC0100 avec une moins bonne fiabilité. Ce résultat permet une prédiction du comportement thermique des matériaux avec leur

densité. Cette prédiction n'est valable que pour une gamme de masse volumique limitée, c'est-à-dire un matériau représentatif, et avec une formulation inchangée.

La méthode HAC peut être étendue à un milieu à trois phases en considérant une coquille supplémentaire (figure 41). On pourrait alors obtenir la conductivité thermique du milieu homogénéisé triphasique, tel que le béton terre-chanvre.

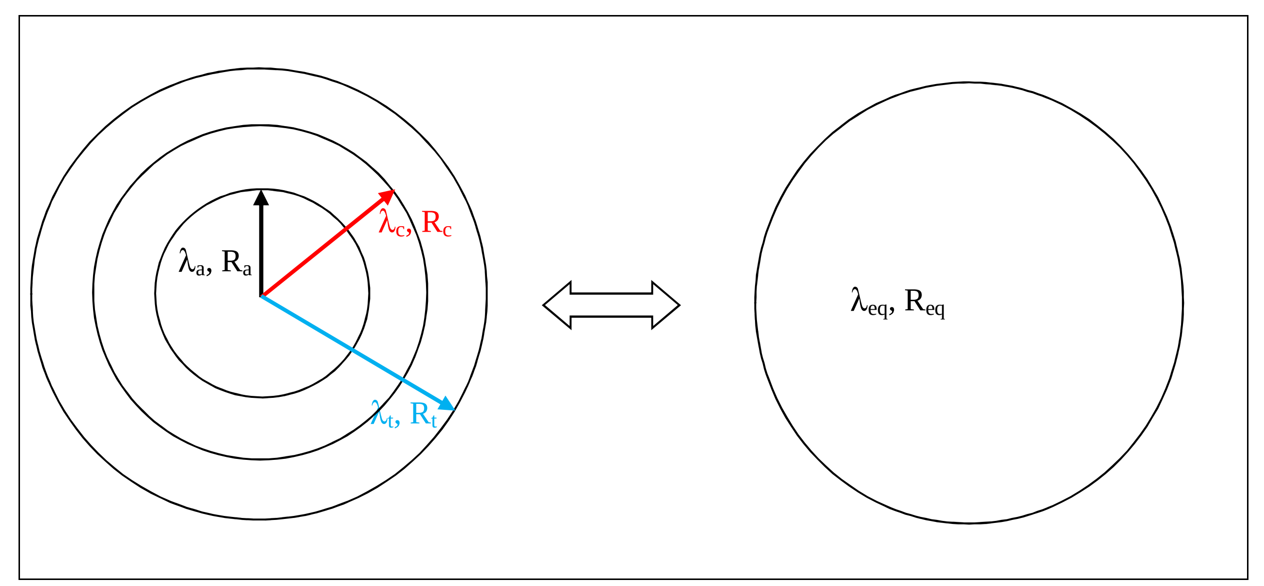


Figure 41 : modèle à trois inclusions représentant le béton de terre et chanvre

$$\lambda_{eq} = \lambda_t \left[1 + \frac{\varepsilon_v}{\frac{1-\varepsilon_v}{3} + \frac{1+\frac{\delta}{3}\left(\frac{\lambda_a}{\lambda_c}-1\right)}{\frac{\lambda_a}{\lambda_t} - 1 - \frac{\delta}{3}\left(\frac{\lambda_a}{\lambda_c}-1\right)\left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_t}+1\right)}} \right]$$

Avec $\varepsilon_v=(R_c/R_t)^3$ et $\delta=1-(R_a/R_c)^3$

Où λ_t et R_t désignent la conductivité thermique et le rayon de la coquille de la terre, λ_c et R_c désignent la conductivité thermique et le rayon de la coquille de chanvre, λ_a et R_a désignent la conductivité thermique et le rayon de la coquille d'air.

Afin d'exprimer ε_v et δ en fonction de la masse volumique des constituants tout en tenant compte de la composition du mélange, le facteur k est introduit : $m_c=k.m_t$

Il en est déduit :

$$\varepsilon_v = 1 - \frac{1}{k+1}\frac{\rho}{\rho_t}$$

Et

$$\delta = \frac{\rho}{\rho_c}\frac{k}{k+1}\frac{1}{1-\frac{\rho}{\rho_t}\frac{1}{k+1}}$$

L'utilisation de ce modèle triphasique a été tentée pour le béton AC0100-chanvre mais les résultats ne sont pas très concluants. Bien que ce modèle semble décrire correctement la physique des matériaux considérés, il semble que le dispositif expérimental ne soit pas le plus adapté pour ces matériaux composites aux surfaces irrégulières.
De plus, le principe qui consiste à considérer la terre comme un composé simple est une simplification peut être trop forte qui ne permet pas de décrire assez précisément la réalité. La terre est un composite constitué d'un empilement de grains et d'un liant, en fait à elle seule c'est un système triphasique grains-liant-air dont on ne connait pas les caractéristiques thermiques de chaque constituant.

8.3 Conductivité thermique des matériaux humides

La terre, le chanvre et leur mélange présentent une sensibilité à l'eau qui a des conséquences sur leur comportement thermique. En effet, sous des variations de conditions hydriques ambiantes, la terre et le chanvre absorbent de la vapeur, qui peut se condenser sous forme d'eau liquide. Ceci se traduit par un gain de masse dans le matériau. Or, l'eau liquide présente une conductivité thermique trente fois supérieure à celle de l'air sec. Sa présence peut donc fortement affecter la conductivité thermique globale des matériaux.

Des mesures de conductivité thermique sont réalisées sur des échantillons de terre compactée à une teneur en eau proche de l'optimum Proctor. Après préparation, les échantillons sont conservés en sac plastique étanche quelques jours avant la première mesure afin de s'assurer de l'homogénéité de l'humidité dans les échantillons. Les échantillons sont déballés et laisser à l'air libre un à deux jours après la mesure de conductivité thermique, afin de diminuer leur teneur en eau par séchage. Les échantillons sont alors remis en sac plastique étanche pendant plusieurs jours pour homogénéiser l'humidité dans les échantillons avant la mesure suivante. La teneur en eau au moment de la mesure de conductivité est déterminée par une perte à 105°C sur deux prélèvements effectués après la mesure.

Le graphe de la figure 42 présente la conductivité thermique de la terre en fonction de sa teneur en eau. Le graphe montre une dépendance linéaire de la conductivité thermique avec la teneur en eau pour la Terre à Pisé et pour la terre AC0100. La chaleur transmise par conduction dans le matériau montre une transmission accrue grâce à l'eau présente dans le matériau en raison des ponts hydriques plus conducteurs que l'air.
La terre à pisé semble plus sensible à l'humidité, vraisemblablement en lien avec sa localisation dans le matériau, peut-être plus finement répartie dans l'AC0100. En effet, la Terre à Pisé contient une plus faible proportion de très fines particules (0 à 10µm) et en particulier d'argiles, donc de particules capables d'absorber l'eau. L'eau non absorbée par les argiles pourrait créer des ponts hydriques en plus grande quantité.

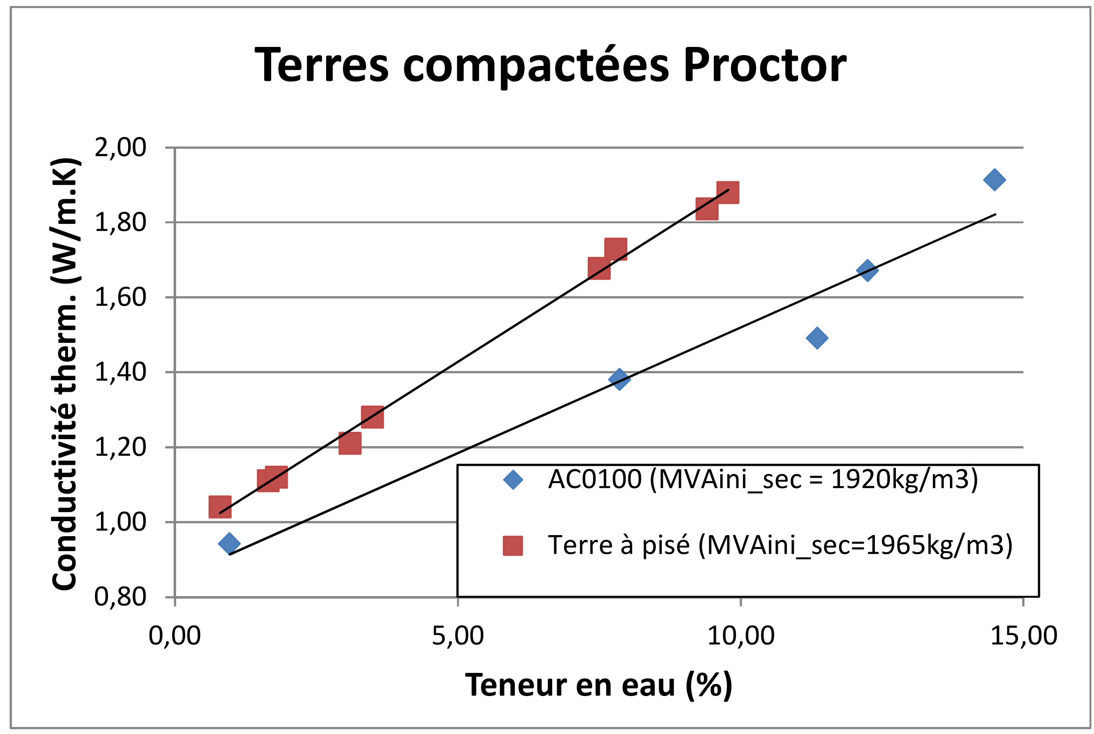


Figure 42 : Evolution de la conductivité thermique de la terre à pisé et de l'AC0100 en fonction de la teneur en eau. Chaque point est la moyenne d'au moins 6 mesures.

8.4 Conclusions

Ces mesures ne permettent pas de considérer le matériau terre-chanvre comme isolant à part entière, sur la seule base de la conductivité thermique ; mais si on évalue la résistance thermique qui en découle Rth = e / λ où e est l'épaisseur du mur, on obtient un Rth de 4,1 à 3 pour un mur de 45 cm d'épaisseur.

La conductivité thermique du chanvre, des terres et des bétons de terre et chanvre est influencée par la masse volumique des matériaux et donc par leur porosité. On observe une évolution linéaire de la conductivité thermique d'un matériau donné en fonction de sa masse volumique. On observe également une évolution linéaire de la conductivité des terres en fonction de leur teneur en eau.

L'utilisation de la modélisation auto-cohérente est pertinente avec le chanvre sec. Son utilisation pour les terres reste à confirmer avec peut être un modèle prenant mieux en compte leur caractère composite.

Le paragraphe suivant aborde l'influence des échanges hydriques et des changements de phase associés, sur la performance thermique.

9. Essais hygrothermiques des murs-éprouvettes

La mesure des transferts hygrothermiques nécessite à la fois des mesures à l'échelle microscopique, notamment pour la caractérisation des phénomènes de changement de phase (sorption / désorption) mais également l'étude d'éprouvette de plus grande dimension, ce qui peut faire apparaître des zones hétérogènes. C'est pourquoi des murs de différentes compositions ont été réalisés pour des essais spécifiques.

9.1 Dispositif expérimental

9.1.1 Réalisation des murs-éprouvettes

Des murs de hauteur 1m, de largeur 1m et épaisseur 0,2 m ont été réalisés par l'entreprise Caracol lors du festival Grains d'Isère 2011 aux Grands Ateliers de Villefontaine.



Vue 5 : Murs réalisés pendant Grains d'Isère 2011, en terre compactée (à gauche) et en béton d'argile stabilisé avec du ciment (à droite)

Plusieurs formulations différentes ont été choisies. Les compositions sont synthétisées dans le tableau 16 présenté ci-dessous :

Désignation	Terre à pisé		Sable	Chanvre	Ciment
	0-10mm	0-20mm	0-20mm		
Pisé TP	-	100	-	-	-
Béton d'argile stabilisé	28	-	69	-	3
TP-chanvre 90/10	90	-	-	10	-
TP-chanvre 70/30	70	-	-	30	-

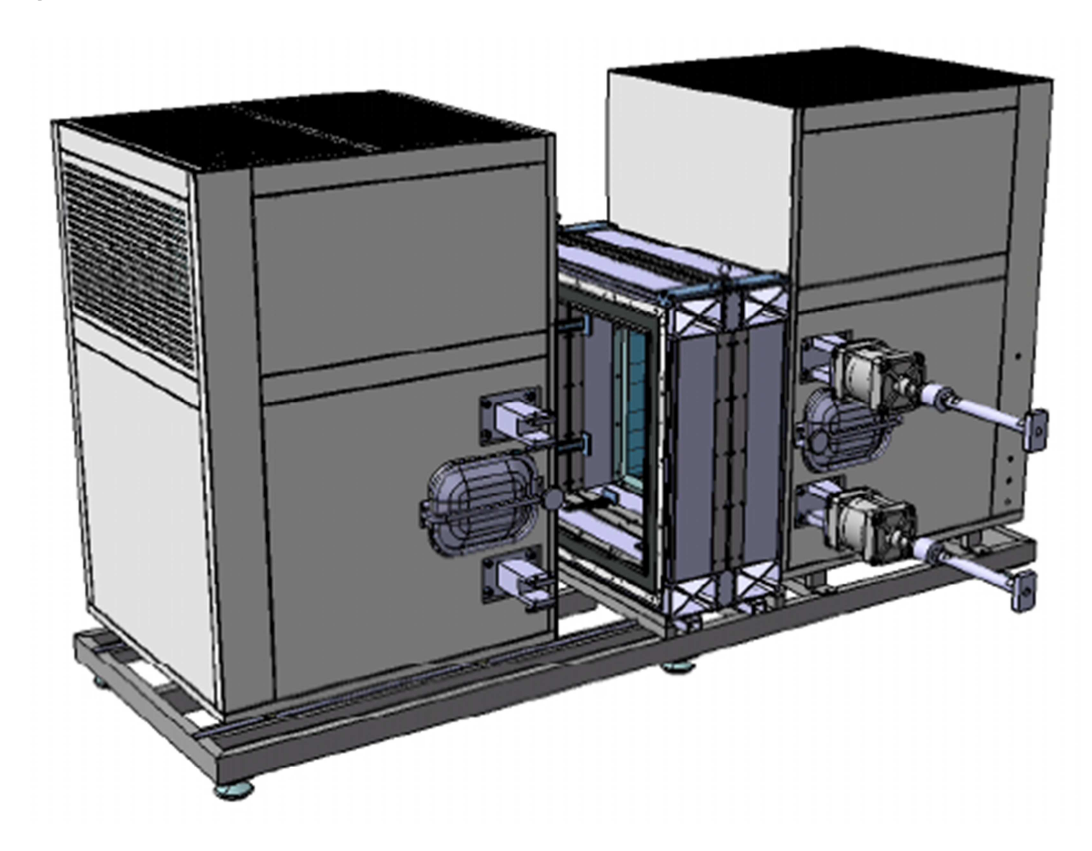
Tableau 13 : compositions, exprimées en pourcentages massiques, des mélanges réalisés pour les murs d'essai, pendant Grains d'Isère 2011

Les caractéristiques physiques des matériaux mis en place tel que la masse volumique apparente et la porosité ouverte seront déterminées à postériori car des prélèvements doivent être effectués sur les murs.

Les murs, entreposés dans les conditions ambiantes des Grands Ateliers, ont été acheminés en décembre 2012 à l'ENTPE.

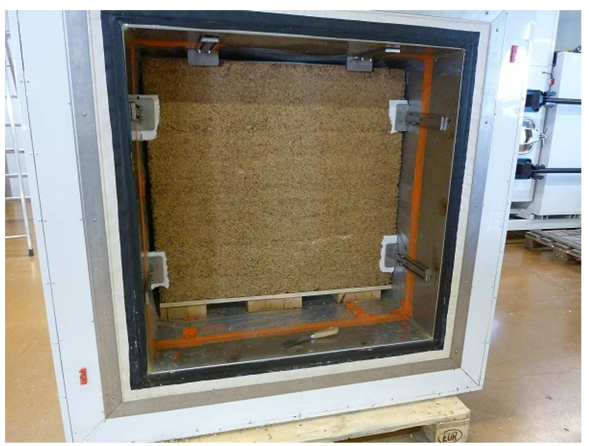
9.1.2 Mise en place des murs dans l'enceinte duo

L'utilisation d'une double enceinte spécifique, appelée « enceinte duo », permet d'étudier l'influence du couple température et hygrométrie sur le comportement hygrothermique des mélanges.



Vue 6 : enceinte duo avec ses deux chambres et son porte échantillon

Après plus de 18 mois de durcissement et de séchage en conditions ambiantes, chaque mur de béton de terre-chanvre préparé est introduit dans le porte-échantillon avec uniquement son coffrage de support afin de faciliter sa manutention. Il est ensuite maintenu en position à l'aide de 8 supports de fixation. Un joint en panneau de polystyrène et mastic acrylique est appliqué entre le porte-échantillon et le mur de béton mais également entre le porte-échantillon et le support en bois afin d'éviter une absorption hydrique du bois et assurer l'étanchéité des murs durant les essais (vue 6) : ainsi donc, les transferts de chaleur et d'humidité s'effectuent uniquement dans le matériau.



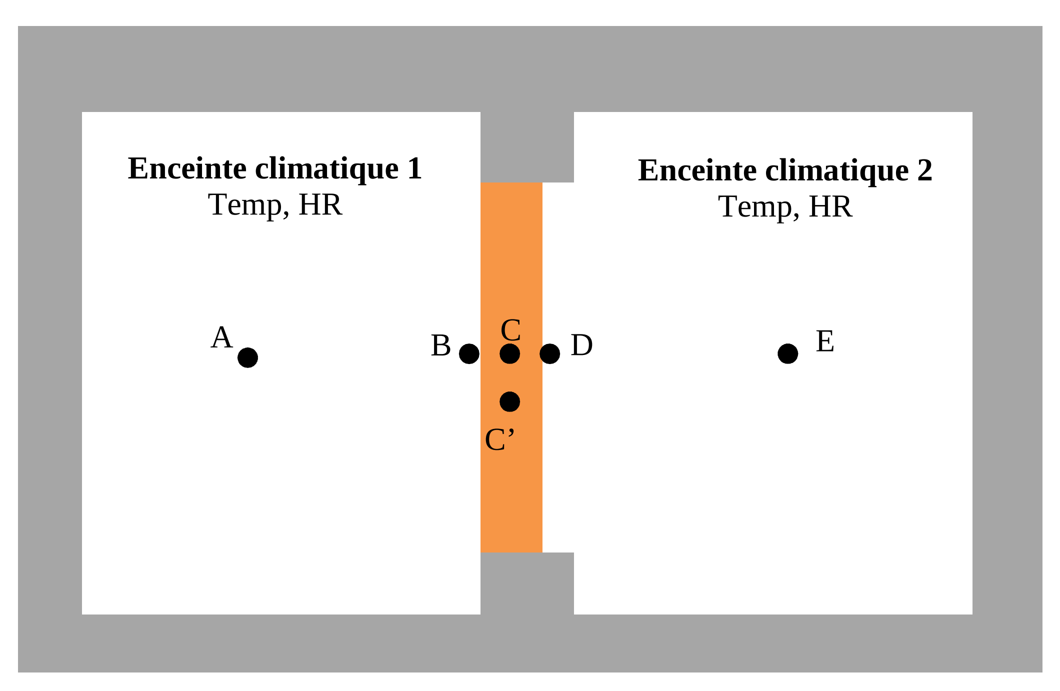

Vue 7 : installation du mur TP-chanvre 70/30 dans le porte échantillon

9.1.3 Capteurs de mesure

Pour chaque essai, cinq sondes de température et d'hygrométrie (vue 6) sont placées dans les deux enceintes climatiques (positions A et E), à la surface de chacune des deux parois de l'éprouvette testée (points B et D) et au milieu de l'échantillon (position C). La sonde placée à la surface du mur (point B) a été rapidement déplacée au milieu du mur (point C') pour obtenir un meilleur suivi du comportement des matériaux lié à leur hétérogénéité. Evaluer l'influence de l'hétérogénéité pour mieux évaluer le comportement d'un matériau est un point délicat à appréhender. Les deux localisations de mesure sont un minimum, alors que 3 capteurs pour chaque localisation auraient été plus précis afin d'en calculer une moyenne. Mais un tel nombre de capteurs n'est pas disponible et le dispositif expérimental n'est pas adapté.

La température et l'humidité relative en ces points ont été enregistrées toutes les minutes au moyen d'un boîtier d'acquisition « HygroLog NT » muni d'une station d'accueil.

Afin de placer les capteurs situés au point C et C', un trou de 9 mm de diamètre et 100 mm de profondeur a été réalisé à l'aide d'une perceuse sur la face du mur de béton de terre-chanvre non soumise aux chocs thermiques. Un tuyau en PVC d'un diamètre extérieur de 8 mm et d'une longueur de 105 mm a ensuite été introduit dans la cavité, puis la sonde a été insérée dans le tube et l'orifice d'entrée a été colmaté avec du mastic acrylique.



Vue 8: dispositif expérimental avec les deux chambres et les capteurs



Vue 9 : installation du tube PVC dans l'épaisseur du mur TP-chanvre90/10

9.2 Comportement des murs soumis aux sollicitations hygrothermiques

9.2.1 Description de l'essai statique

L'essai statique utilisé, nommé STAT1, conjugue des évolutions de T et HR en A. Cette sollicitation est composée de quatre paliers de 24 h, soit une durée totale de l'essai égale à 96h. Les valeurs prises par T et HR à chaque palier sont indiquées sur la figure 34. Les conditions de T et HR en A sont identiques au début et à la fin de l'essai afin d'examiner si le niveau de température final mesuré au point C durant les dernières 24 h est identique ou pas à celui mesuré initialement.

Le choix de cet essai tient également compte de travaux antérieurs [Samri2008], essentiellement sur le béton chaux-chanvre (figure 43), qui ont permis de mettre en évidence

des phénomènes de changement de phase (condensation/vaporisation) au sein du matériau. Ces changements de phase peuvent fortement influencer les performances énergétiques des constructions.

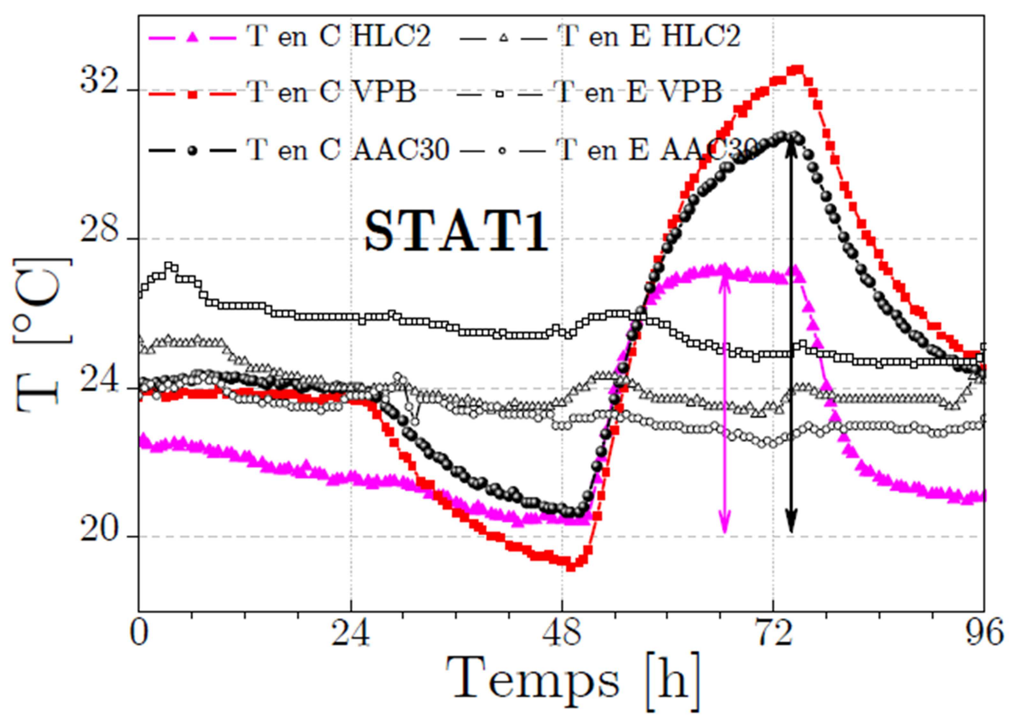


Figure 43 : Comparaison des évolutions de température en C et E lors de l'essai STAT1 pour des parois de 30cm en béton chaux-chanvre (HCL2), brique à perforations verticales (VPB) et béton cellulaire (AAC) [Samri2008].

L'objectif à travers cette sollicitation est de comprendre et comparer le fonctionnement hygrothermique des matériaux à base de terre et chanvre pour des conditions extérieures de température et d'humidité relative généralement rencontrées en hiver (10°C, 80%), au printemps (20°C, 50%) et en été (40°C, 45%).

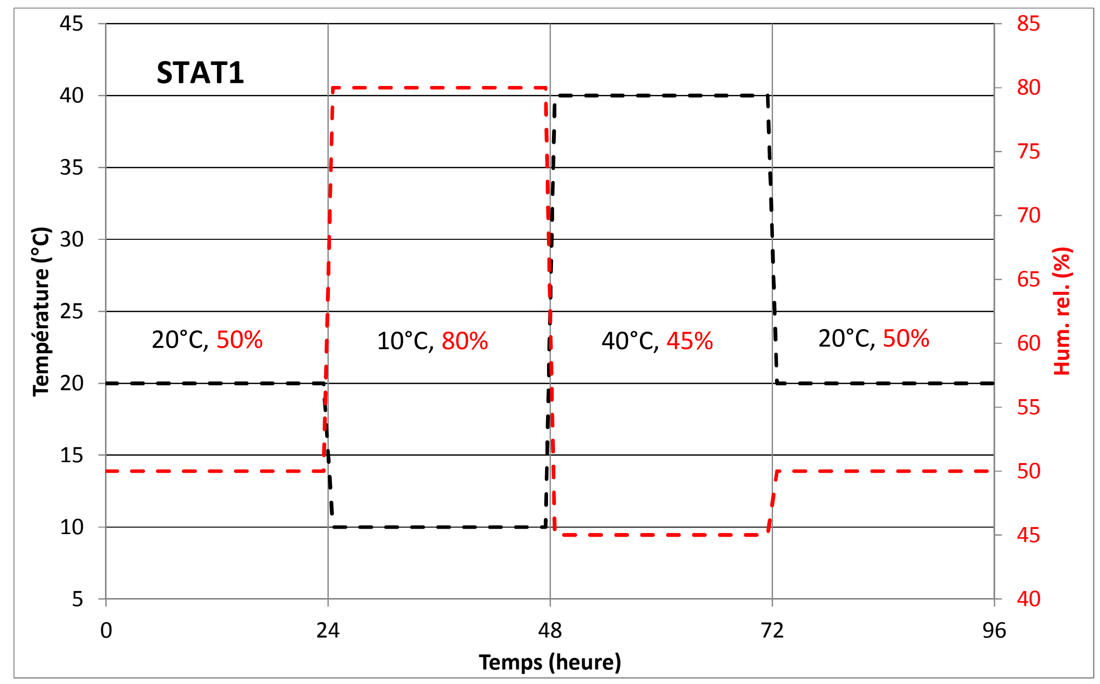


Figure 44 : Configuration des paliers de T et HR lors de l'essai STAT1

Cette sollicitation STAT1 permettra également d'observer les transferts thermique et hydrique dans nos parois selon deux configurations de conditions aux limites. En effet, comme on peut le voir en figure 45, on pourra distinguer le cas où le gradient de pression de vapeur pv, qui se déduit de la pression de vapeur saturante p_{sat} (fonction uniquement de la température) et de la valeur de HR aux limites du matériau, et le gradient en HR sont parallèle (même direction) et le cas où ils sont opposés (figure 45).

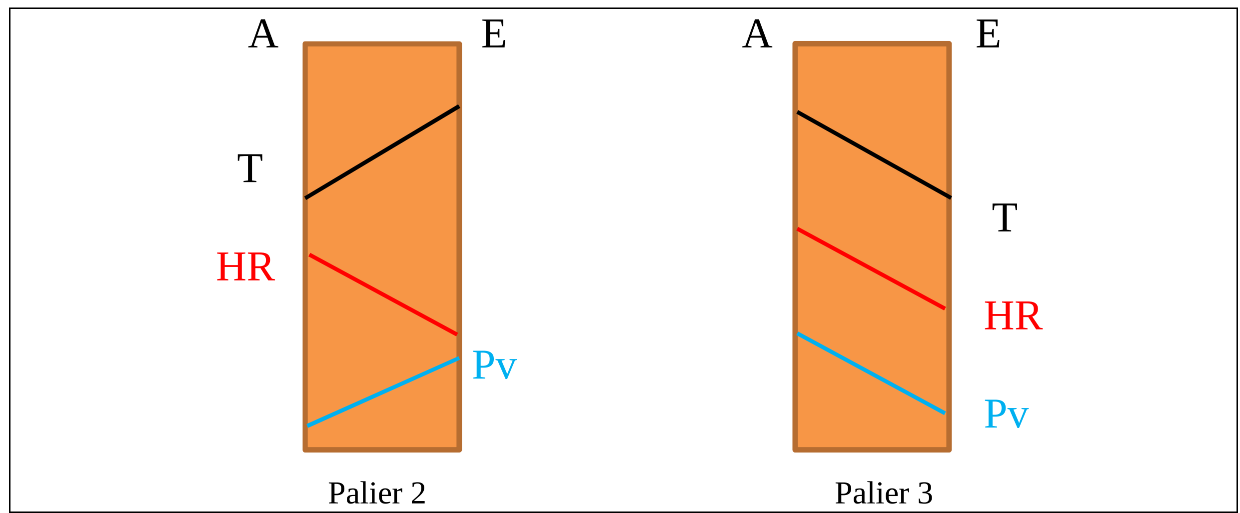


Figure 45 : Configuration des gradients de T, HR et Pv au travers d'une paroi rencontrée lors du second et troisième palier de STAT1

9.2.2 Répétabilité des essais

Deux à trois essais sont systématiquement effectués sur une même paroi afin de s'assurer de la répétabilité des mesures enregistrées.
Les différences enregistrées entre plusieurs essais sont très faibles dès lors que la phase préparatoire de conditionnement des échantillons est suffisamment longue.

9.3 Comportement des murs soumis aux sollicitations hygrothermiques

A ce jour, deux formulations ont été évaluées dans l'enceinte duo, le pisé TP et le TP-chanvre 90/10. Un certain nombre d'essais ont permis de mettre en évidence l'importance relative des échanges hygrothermiques liée à l'effet de la mise en œuvre ainsi qu'à la formulation.

9.3.1 Influence de la mise en œuvre par couche

Le pisé TP, le TP-chanvre 90/10 ainsi que le TP-chanvre 70/30 ont été fabriqués par compactage de couches successives dans un coffrage. Ce procédé de mise en œuvre génère un gradient de densité pour chacune des couches en lien avec la hauteur des couches et l'énergie de compaction utilisée.
Ce gradient de densité des couches peut influencer les échanges hygrothermiques car le matériau, selon sa localisation, peut présenter un volume poreux et une distribution porale différents.

Les graphes (figure 46 et 47) présentent les mesures des capteurs placés aux points C et C' (vue 8), au cœur du pisé TP, pendant un essai STAT1. Le point C correspond au haut d'une couche de pisé donc à une masse volumique apparente (MVA) supérieure à celle rencontrée au point C' situé au bas d'une couche.
L'évolution de la température (figure 46) ne montre pas de différences entre les deux localisations de capteurs, les deux graphes étant parfaitement superposés pour les 4 paliers de sollicitation.
Concernant l'évolution de l'humidité relative, la figure 47 montre des graphes décalés dès le démarrage de l'essai mais une allure globale proche pour les deux positions de capteurs. Par contre les évolutions présentent des différences significatives, principalement dans les paliers 2 et 3. Dans le palier 2 et le palier 3, les enregistrements montrent une plus forte sensibilité du matériau de bas de couche donc celui de plus faible MVA. Au palier 2, la diminution de température et l'augmentation de l'humidité relative dans l'enceinte conduisent à une augmentation de l'humidité relative en fin de palier pour le pisé de faible MVA, alors que le pisé de forte MVA montre une humidité relative stable en fin de palier 2. Au palier 3, même principe, l'augmentation de température et la diminution de l'humidité relative dans l'enceinte conduisent à une diminution de l'humidité relative en fin de palier pour le pisé de faible MVA, alors que le pisé de forte MVA montre une humidité relative quasi-stable en fin de palier 3. Ce phénomène peut s'expliquer par la différence de résistance à la pénétration de l'air entre les deux positions de capteurs. Le point C' de faible MVA correspond à un matériau de moindre résistance au passage de l'air ou de perméabilité à l'air supérieure, ce qui conduit à la fin du palier 3 à une plus forte pénétration d'air chargé d'humidité qui provoque une augmentation de l'humidité relative enregistrée.

Le pisé montre donc une insensibilité thermique aux chocs thermiques appliqués lors de l'essai STAT1 : les matériaux de masses volumiques différentes montrent des comportements thermiques identiques. Par contre les comportements hydriques sont sensiblement différents,

vraisemblablement dû au fait que les matériaux de masses volumiques différentes présentent des différences de réseau poreux car ce sont les capillaires qui sont responsables des phénomènes d'absorption hydrique.

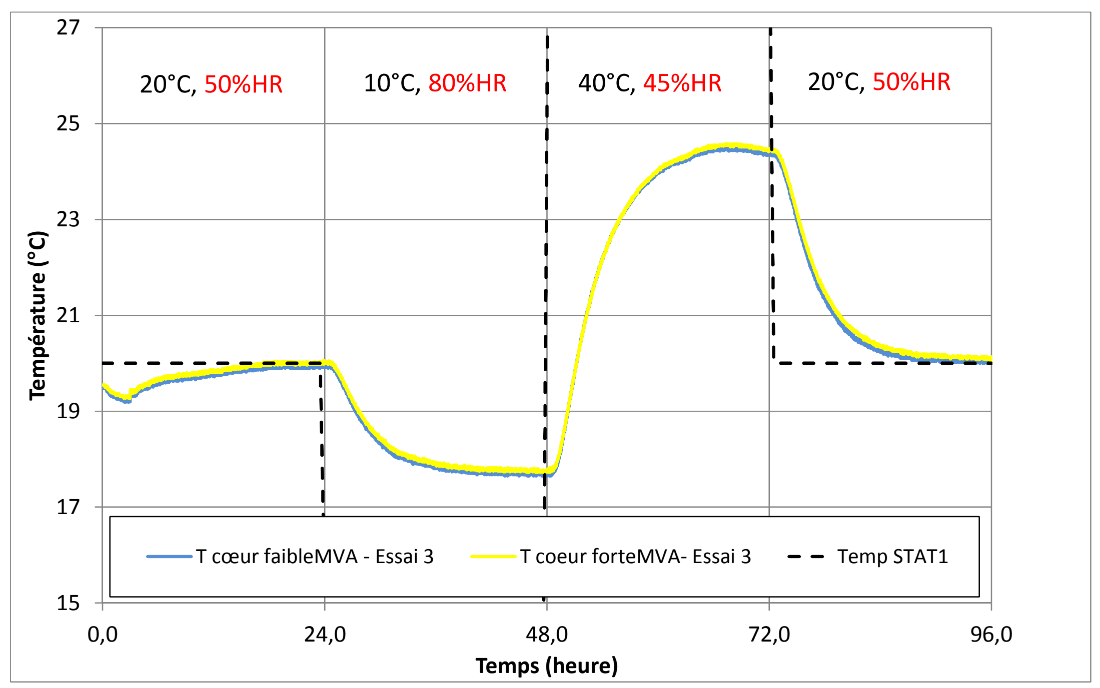


Figure 46 : Evolution de la température au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de pisé TP

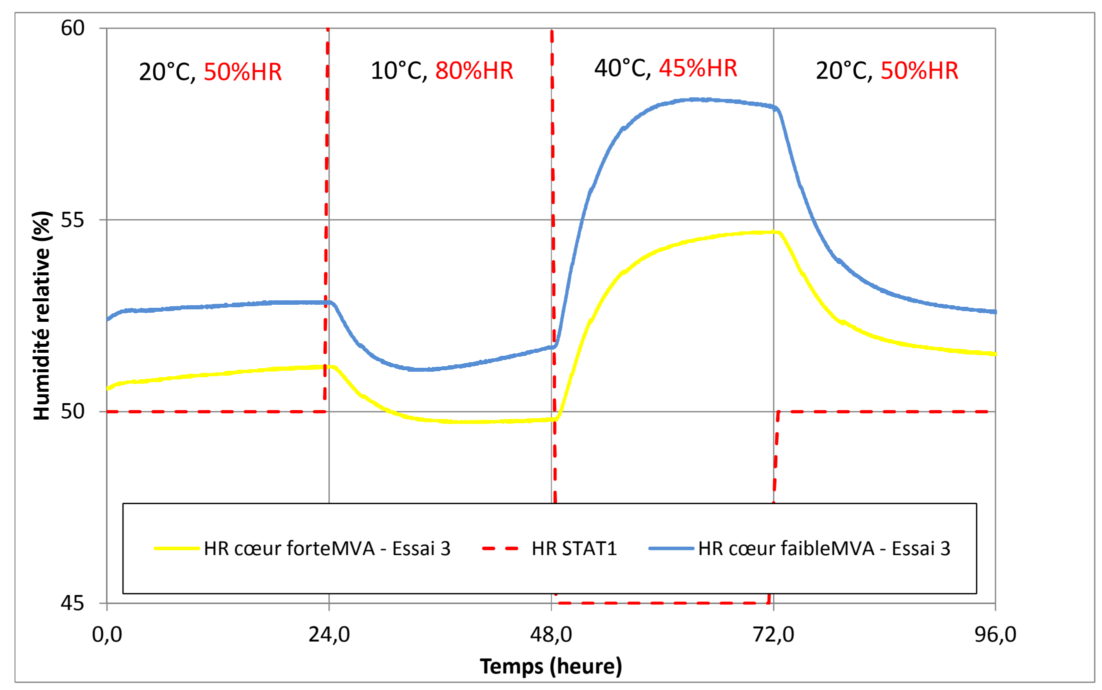


Figure 47 : Evolution de l'humidité relative au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de pisé TP

Le comportement hygrothermique du mélange TP-chanvre 90/10 est quant à lui plus fortement influencé par la masse volumique du matériau pour le mur testé. Les évolutions de la température (figure 48) et de l'humidité relative (figure 49) montrent des différences entre les deux localisations de capteurs, les deux graphes montrant des différences notables pour les 4 paliers de sollicitation, avec une bonne répétabilité lors des essais 1 et 2.
L'évolution de la température (figure 48) montre des différences entre les deux localisations de capteurs. Lors du palier 2, la température diminue moins pour le capteur placé dans le matériau de faible masse volumique. Deux explications peuvent être avancées, d'une part une différence notable de masse volumique conduisant à une différence significative de conductivité thermique pourrait permettre de réduire plus fortement l'onde de chaleur. D'autre part, le matériau de bas de couche présente vraisemblablement une plus grande porosité d'où une capacité de stockage hydrique vraisemblablement supérieur, donc une condensation de la vapeur d'eau en plus grande quantité et un amortissement supérieur de l'abaissement de température du à l'effet exothermique du phénomène de condensation. Lors du palier 3, la température augmente moins pour le capteur placé dans le matériau de faible masse volumique. Les mêmes explications peuvent être avancées pour expliquer l'amortissement supérieur du matériau de bas de couche, excepté qu'il s'agit cette fois d'une vaporisation de l'eau contenue dans le matériau d'où un effet endothermique.
Concernant l'évolution de l'humidité relative (figure 49), les enregistrements montrent des évolutions bien différentes, essentiellement pour les paliers 2 et 3. Au palier 2, la diminution de température et l'augmentation de l'humidité relative dans l'enceinte conduisent à une augmentation de l'humidité relative dès le début du palier pour le matériau de faible MVA, alors que le matériau de forte MVA montre une humidité relative légèrement décroissante en début de palier pour montrer ensuite une augmentation jusqu'à la fin du palier 2. Ce phénomène peut s'expliquer, comme pour le pisé TP, par la différence de résistance à la pénétration de l'air entre les deux positions de capteurs. Le point C' de faible MVA correspond à un matériau de moindre résistance au passage de l'air, ce qui conduit à une plus forte pénétration d'air chargé d'humidité qui provoque une augmentation de l'humidité relative enregistrée. Le point C correspond à un matériau de résistance au passage de l'air supérieure, il se produit en début de palier 2 une condensation qui fait chuter localement l'humidité sous forme vapeur, avant que la pénétration d'air chargé d'humidité ne provoque une augmentation de l'humidité relative enregistrée.

Au palier 3, même principe, l'augmentation de température et la diminution de l'humidité relative dans l'enceinte conduisent à une diminution de l'humidité relative en milieu de palier jusqu'en fin de palier pour le TP-chanvre 90/10 de faible MVA et de forte MVA. La pente de la diminution d'humidité relative plus forte pour le matériau de faible MVA confirme une plus faible résistance au passage de l'air, ce qui conduit à une plus forte pénétration d'air peu chargé d'humidité qui provoque une diminution de l'humidité relative enregistrée.

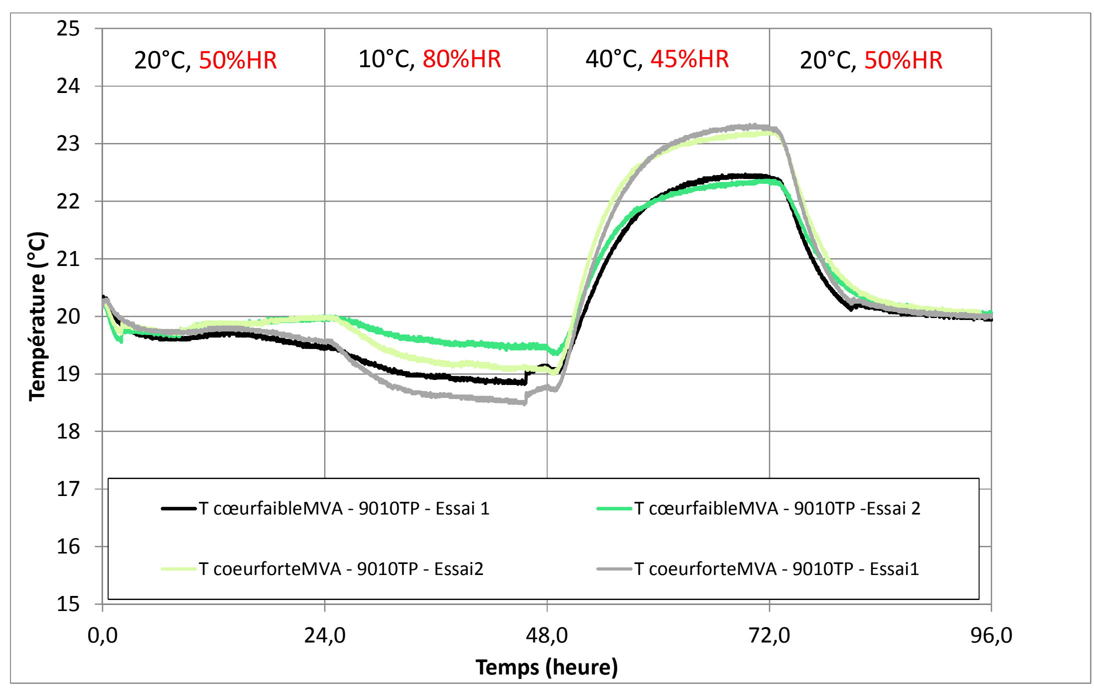


Figure 17 : Evolution de la température au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de TP-chanvre 90/10

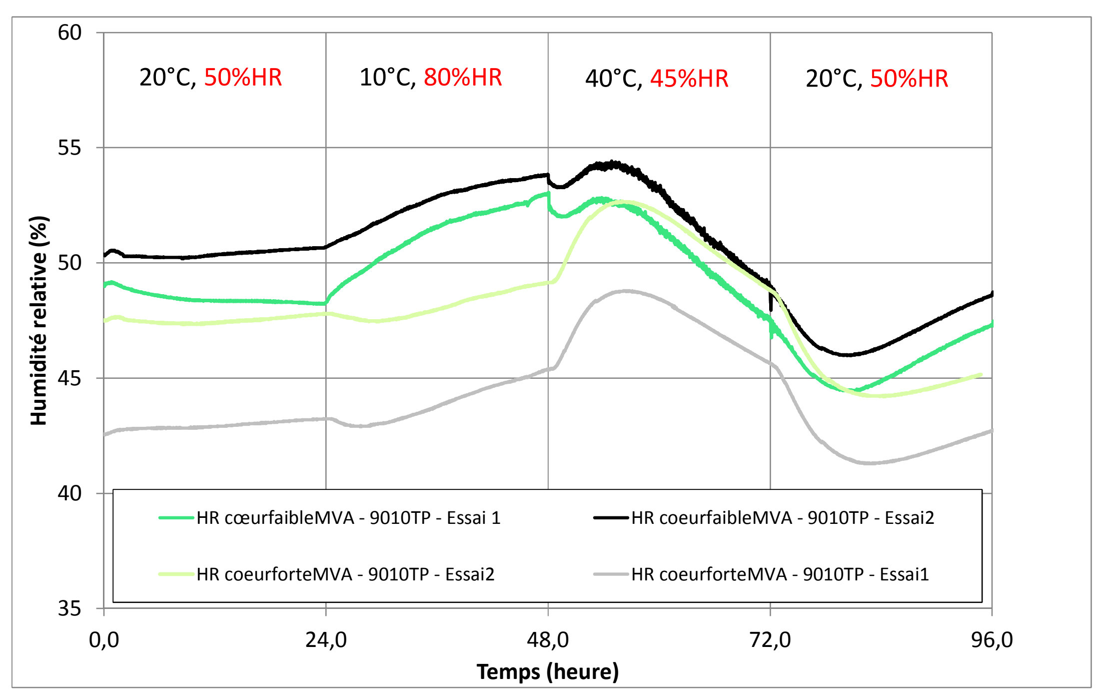


Figure 18 : Evolution de la température au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de TP-chanvre 90/10

La situation du TP-chanvre 7030 est sensiblement différente. Sa mise en œuvre a été réalisée par couches régulières de très faible hauteur qui n'ont pas engendré de différences visibles sur

le mur. Il n'y a donc pas eu de mesures en lien avec le gradient engendré par la mise en œuvre.

9.3.2 Influence de la formulation

Le pisé TP ainsi que le TP-chanvre 90/10 sont deux matériaux dont la Terre à Pisé est le constituant principal. La différence majeure réside dans l'incorporation de 10% de chanvre, en masse, dans le TP-chanvre 90/10. Cette incorporation de chènevotte modifie indéniablement le réseau poreux et son comportement thermo-hydrique, comme les résultats ci-dessous le montrent.

Les figures 50 et 51 présentent les évolutions de température et humidité relative mesurées par les capteurs placés aux points C et C' (vue 6), au cœur du pisé TP et au cœur du TP-chanvre 90/10, pendant un essai STAT1.

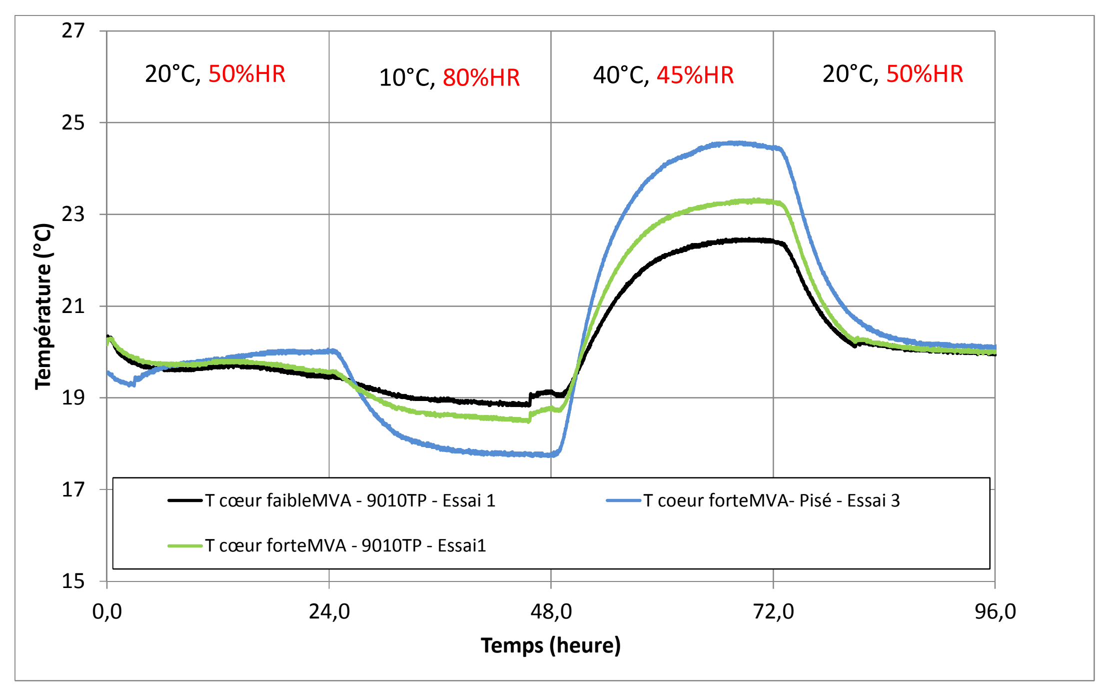


Figure 50 : Evolution de la température au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de pisé TP et le mur TP-chanvre 90/10

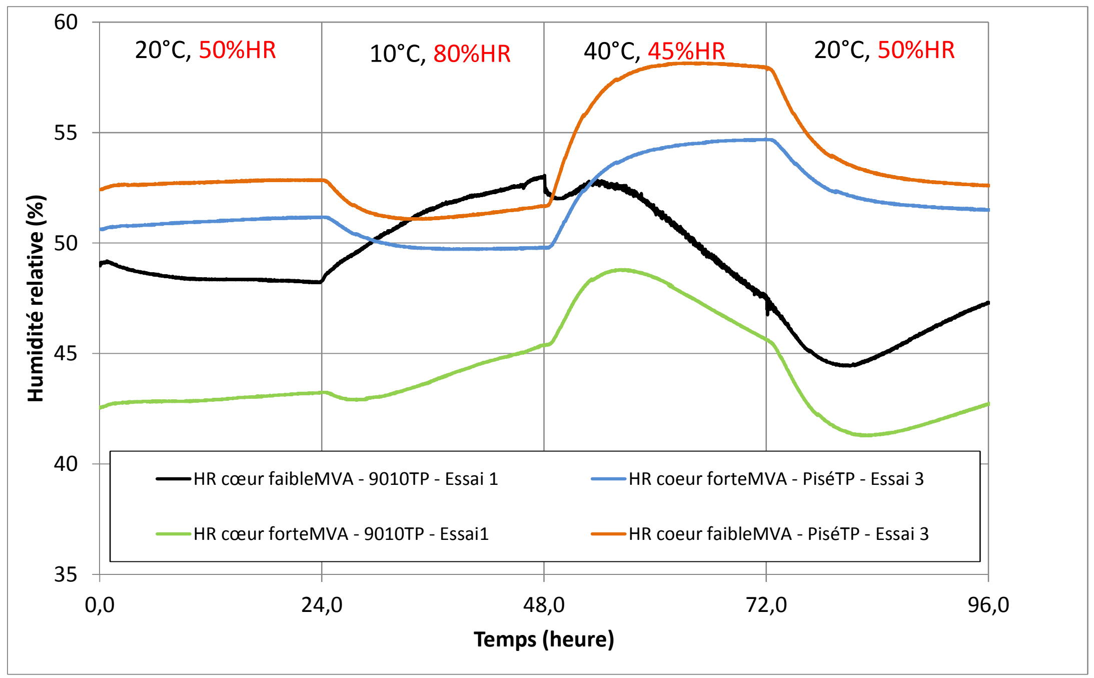


Figure 51 : Evolution de l'humidité relative au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de pisé TP et le mur TP-chanvre 90/10

Afin de visualiser le comportement de nos matériaux face à un choc thermique important, on peut se focaliser sur le troisième et quatrième palier de cet essai STAT1, temps compris entre 48h et 96h, où la température imposée en C croît et décroît rapidement. Les deux matériaux testés ont un comportement thermique de même type à savoir cette dynamique en température marquée par l'apparition d'un palier de stabilisation très net. Cette stabilisation a lieu seulement quinze heures après le changement de température imposé dans l'enceinte climatique, pour le béton TP-chanvre 90/10. Et la stabilisation a lieu environ après vingt heures pour le pisé TP. Cette évolution de la température va de pair avec l'évolution de l'humidité relative dans le matériau. Sans les phénomènes de vaporisation et condensation, responsables des variations d'humidité relative au cœur des matériaux, la température en C et C' continuerai son ascension, comme pour le béton cellulaire et la brique de terre cuite (figure 43).
Les brusques montées en température au cœur de nos matériaux au début du troisième palier sont en lien avec les conductivités thermiques des matériaux car le pisé TP est un matériau dense dont la conductivité est vraisemblablement proche de 1W/m.K alors que celle du TP-chanvre 90/10 est proche de 0.3W/m.K. Les valeurs de conductivité thermique seront vérifiées ultérieurement pour tous les matériaux. L'augmentation d'humidité relative en C, au début du troisième palier, est due à une vaporisation de l'eau liquide libre ou faiblement liée dans les matériaux. Ce phénomène étant endothermique, il absorbe beaucoup d'énergie. C'est pourquoi, la hausse d'humidité relative en C s'accompagne d'une chute de T en C. Le pisé TP étant vraisemblablement un matériau beaucoup moins perméable à la vapeur d'eau que le TP-chanvre 90/10, son humidité relative continue à augmenter alors que celle du TP-chanvre 90/10 est de suite évacuer car elle se met en équilibre avec l'enceinte. Le TP-chanvre 90/10 voit donc son humidité relative diminuer alors que la vaporisation se poursuit, phénomène dont la cinétique est en lien avec la perméabilité du matériau, comme le montre les différences entre les différences de mesures pour les capteurs C et C'.

Concernant le TP-chanvre 70/30, la caractérisation de son comportement hygrothermique est plus difficile en raison d'une répétabilité des mesures moins bonne que pour les matériaux précédents. Cet aspect est vraisemblablement dû à la forte perméabilité du TP-chanvre 70/30 qui le rend plus sensible aux variations externes ou une hétérogénéité plus marquée.
Les figures 52 et 53 présentent les évolutions de température et humidité relative mesurées par les capteurs placés au cœur du TP-chanvre 70/30 pendant un essai STAT1. Quatre essais ont été réalisés, comme le montre les figures 52 et 53. Les essais 1 et 2 correspondent à des localisations de capteurs inchangées, puis les capteurs ont été déplacés avant de réaliser les essais 3 et 4.
La répétabilité pour chaque capteur et pour une paire d'essais est assez bonne. Par contre, selon la localisation des capteurs, les enregistrements montrent des différences très nettes : l'amortissement peut être très prononcé ou alors il est plus modéré, du niveau du TP-chanvre 90/10 mais avec une allure bien différente pouvant traduire un disfonctionnement. Le changement de localisation des capteurs et leur nouvelle installation prouve que ce comportement est réel.

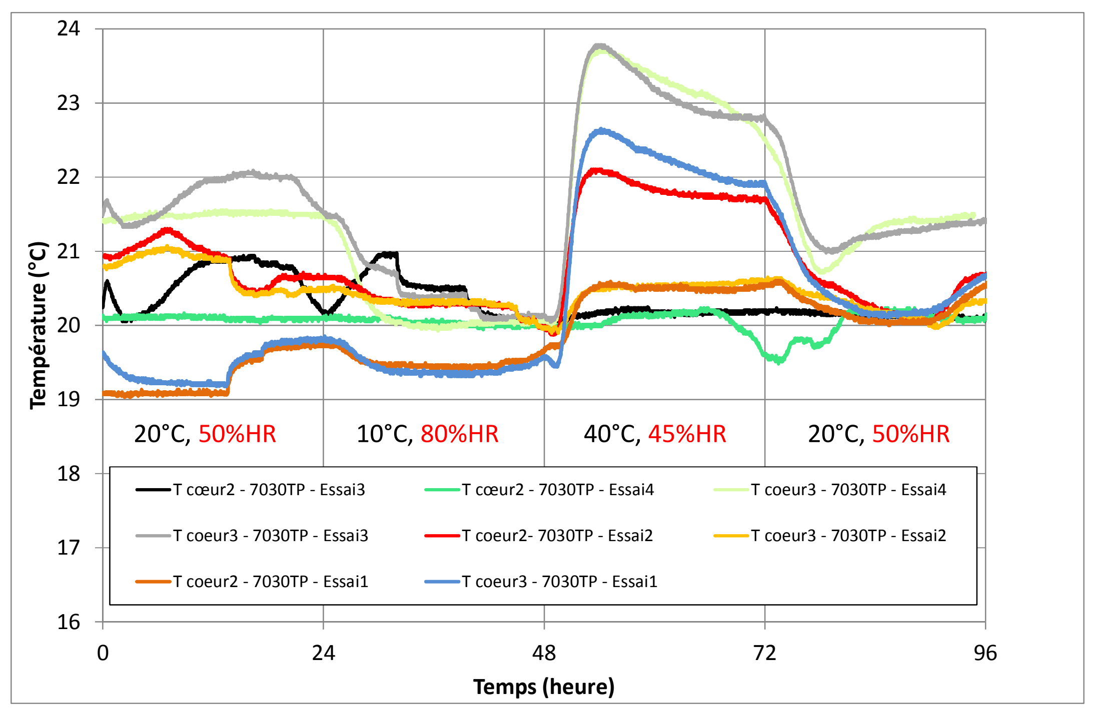


Figure 52 : Evolution de la température au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de TP-chanvre 70/30

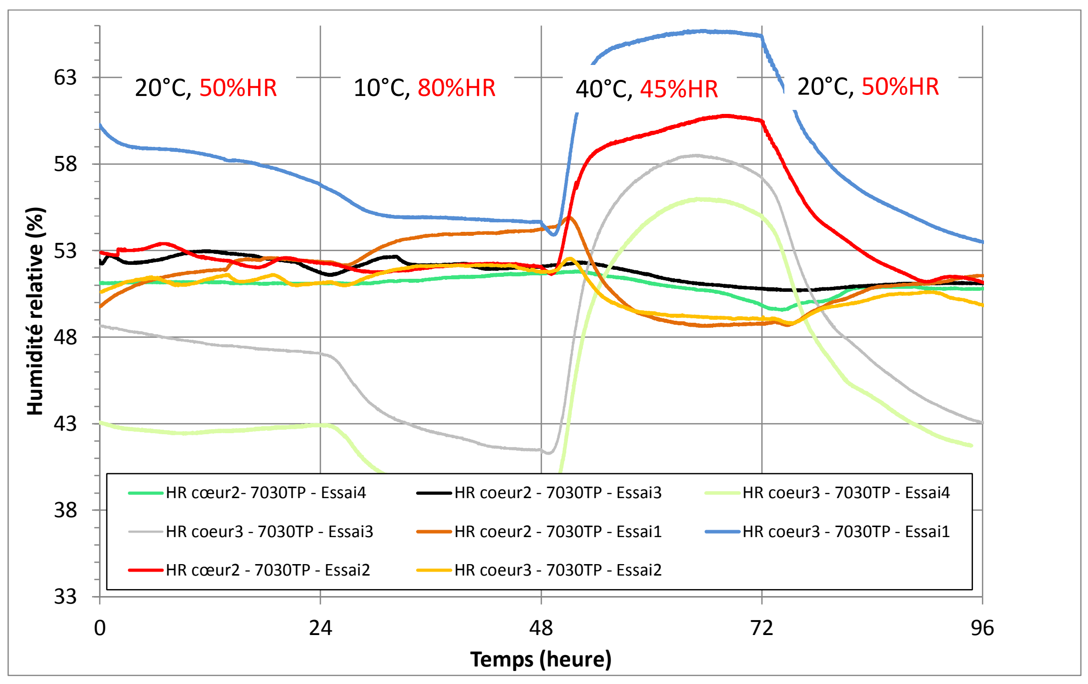


Figure 53 : Evolution de l'humidité relative au cœur du mur pour deux positions lors de l'essai STAT1 réalisé sur le mur de TP-chanvre 70/30

9.4 Conclusions

La spécificité du comportement hygrothermique des trois matériaux testés, le pisé TP, le TP-chanvre 90/10 et le TP-chanvre70/30 se retrouve nettement mise en évidence sur l'essai STAT1. L'effet du chanvre incorporé dans la terre est notable, ce qui conduit à un comportement hygrothermique bien différent de la terre seule.

Au lieu de continuer son ascension comme pour le béton cellulaire et la brique de terre cuite, l'augmentation de température au cœur de nos matériaux est fortement freinée puis stabilisée pour le pisé TP, le TP-chanvre 90/10 et le TP-chanvre70/30. La stabilisation de la température au cœur des murs testés correspond aux phénomènes de changement de phase qui s'opèrent lors de la condensation ou la vaporisation de l'eau.

10. Références bibliographiques

[Arnaud2000a] Arnaud L. Mechanical and Thermal properties of Hemp mortars and wools: experimental and theoretical approaches. In: Bioresource Hemp 2000 & other fibre crops, 13 – 16 September 2000, Wolfsburg, 10 p.

[Arnaud2000b] Arnaud, L. Monnet, H., Cordier, C., Sallet, F. Modélisation par homogénéisation autocohérente de la conductivité thermique de bétons et laines de chanvre, SFT 2000, Lyon.

[Arnaud2011] Arnaud L., Barras C. Building materials based on earth and plant particles, in : Innovation and sustainable construction in developing countries, HaNoï VIETNAM, 1-4 Nov. 2011, VIETNAM, Edt Ben Obinero Uwakweh, 2011, pp. 127-131.

[Barras2010] Barras C., Contribution à l'élaboration d'un mélange terre – chanvre, approches expérimentale et théorique, Travail de Fin d'Etude, Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat, Université de Lyon, Vaulx-en-Velin, Juin 2010.

[Boutin1996] Boutin, C. Conductivité thermique du béton cellulaire autoclavé : modélisation par méthode auto-cohérente, Matériaux et Constructions, 1996, Vol. 29, p. 609-615.

[Cerezo2005] Cerezo, V. Propriétés mécanique, thermique et acoustique d'un matériau à base de particules végétales: approche expérimentale et modélisation théorique. Thèse MEGA-ENTPE. Lyon : INSA de Lyon, 16 Juin 2005.

[Chauvet2009] Chauvet, F. Effet des films liquides en évaporation. Thèse MEGeP-INSA. Université de Toulouse, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 2009, 152 p.

[Couedel1998] Couedel, I. Le béton de chanvre comme matériau de construction, première approche mécanique du béton de chanvre : rapport de DEA. DEA de Génie Civil. Ecole doctorale MEGA. Vaulx-en-Velin : ENTPE, 1998. 69 p.

[Filloux2012] Filloux R., Pirat P-E. Etude de l'effet d'échelle sur le matériau terre. Mémoire de PIRD, INSA de Lyon, 95 p., 2012.

[Garcia1998] Garcia-jaldon C., Dupeyre D., Vignon M.R., Fibres from semi-retted hemp bundles by steam explosion treatment. Biomass and Bioenergy, vol. 14, N° 3, 1998, pp. 251 - 260

[Garnier2000] Garnier, P. Le séchage des matériaux poreux. Approche expérimentale et approche théorique par homogénéisation des structures périodiques : rapport de DEA. DEA de Génie Civil. Ecole doctorale MEGA. Vaulx-en-Velin : ENTPE, 2000, 100 p.

[Hall2003] Hall M., Djerbib Y. Rammed earth sample production: context, recommendations and consistency. Construction and Building Materials vol.18, 2004, pp 281–286

[Hashin1968] Hashin, Z. Assessment of the Self Consistent Scheme Approximation : conductivity of particulate composites. J. Composite Materials, 1968, Vol.2, pp284-300.

[Laurent1986] Laurent, J-P. Contribution à la caractérisation thermique des milieux poreux granulaires : Optimisation d'outils de mesure « in-situ » des paramètres thermiques, application à l'étude des propriétés thermiques du matériau terre. Thèse, INPG Grenoble, 226 p., 1986.

[LeBray1997] Le Bray, Y. Contributions à l'étude du changement de phase liquide-vapeur en milieux poreux. Simulations numériques sur réseaux de pores. Thèse INSA. Université de Toulouse, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, 1997, 275 p.

[Mollion2009] Mollion, V. Etude du comportement mécanique du pisé. Mémoire de master, ENTPE, 115 p., 2009.

[Nguyen2010] Nguyen T. Contribution à l'étude de la formulation et du procédé de fabrication d'éléments de construction en béton de chanvre. Thèse Génie Civil. Université de Bretagne sud, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux et Bretagne, 2010, 268 p.

[Rizza2005] Rizza M. Hemp concrete mixtures and mortars, preparations method and uses. Brevet US 6913644 B2, Juillet 2005, 11 p.

[Samri2008] Samri D. Analyse physique et caractérisation hygrothermique des matériaux de construction : approche expérimental et modélisation numérique. Thèse Génie Civil. Lyon : Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2008, 284 p.

[Thygesen2006] Thygesen A. Properties of hemp fibre polymer composites-An optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation. Department IO&AFM, The Royal Agricultural and Veterinary University of Denmark, April 2006, 146 p.

ANNEXE 4

Livrable 5 – Couler la terre à l'aide de dispersants naturels

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 5
Couler la terre
à l'aide de dispersants naturels

Juin 2012

Mariette Moevus, Lionel Ronsoux, Lucile Couvreur,
Yves Jorand, Christian Olagnon, Sandrine Maximilien



Sommaire

1 Objectifs 5
2 Matériaux 5
2.1 Une terre naturelle 5
2.2 Des granulats de différentes granulométries 6
2.3 Des dispersants de différentes natures 6
2.3.1 Dispersants chimiques 6
2.3.2 Dispersants naturels : les tanins 7
2.3.3 Bases 8
3 Dispositifs expérimentaux 8
3.1 Rhéologie de suspensions fluides 8
3.2 Etalement de mortiers 8
4 Choix de dispersants pour les bétons d'argile 9
4.1 Effet du dosage de dispersants chimiques 9
4.2 Dispersants naturels : les tanins 11
4.2.1 Comparaison de différents tanins pour un dosage fixe 11
4.2.2 Effet du pH sur l'efficacité du tanin de châtaignier 11
4.2.3 Effet du dosage en tanin 14
4.2.4 Discussion sur l'efficacité du tanin de châtaignier 15
4.3 Comparaison de différents dispersants et superplastifiants 17
5 Formulation de bétons d'argile coulables 19
5.1 Comment minimiser le risque de fissuration ? 19
5.2 Dalle non stabilisée 20
5.2.1 Essais préliminaires 20
5.2.2 Coulage de dalles 23
5.3 Bloc armé stabilisé au ciment 25
5.3.1 Essais préliminaires 25
5.3.2 Coulage du bloc 26
5.4 Conclusions 28
6 Références 29

1 Objectifs

Ce rapport fait le bilan des essais réalisés entre le mois de mars et de juin 2012 pour évaluer différentes solutions innovantes pour la formulation d'un béton d'argile coulable. Ces essais ont été menés dans l'optique de transférer certaines pistes d'innovation issues des recherches menées au laboratoire MATEIS (INSA Lyon), à l'échelle du chantier, en réalisant une dalle et un muret en béton d'argile coulable aux Grands Ateliers pendant le festival Grains d'Isère 2012.

Plusieurs pistes innovantes potentiellement transférables ont été envisagées :

- Fluidifier le béton d'argile avec un dispersant pour utiliser le moins d'eau possible à la mise en oeuvre
    - Comparaison de plusieurs dispersants, y compris naturels
- Optimiser la distribution granulométrique pour minimiser le retrait et le risque de fissuration

Ces pistes ont fait l'objet d'essais préliminaires en laboratoire et ont abouti à certains choix pour la formulation des bétons d'argile utilisés pendant le festival.

2 Matériaux

2.1 Une terre naturelle

La terre utilisée pendant le festival Grains d'Isère est la terre à pisé de Brézins fournie par Akterre, notée « TP10 ».

Pour les essais préliminaires menés en laboratoire, cette même terre a été tamisée à 100µm. Elle sera notée « TP100 » dans ce rapport. Elle a une densité de 2,610 g/cm^3 (mesurée par pycnométrie à Hélium). D'après les analyses DRX réalisées au CTMNC [BAE, 2012], cette terre contient principalement deux types d'argile : illite et muscovite, du quartz et des composés alcalins : albite, microcline.

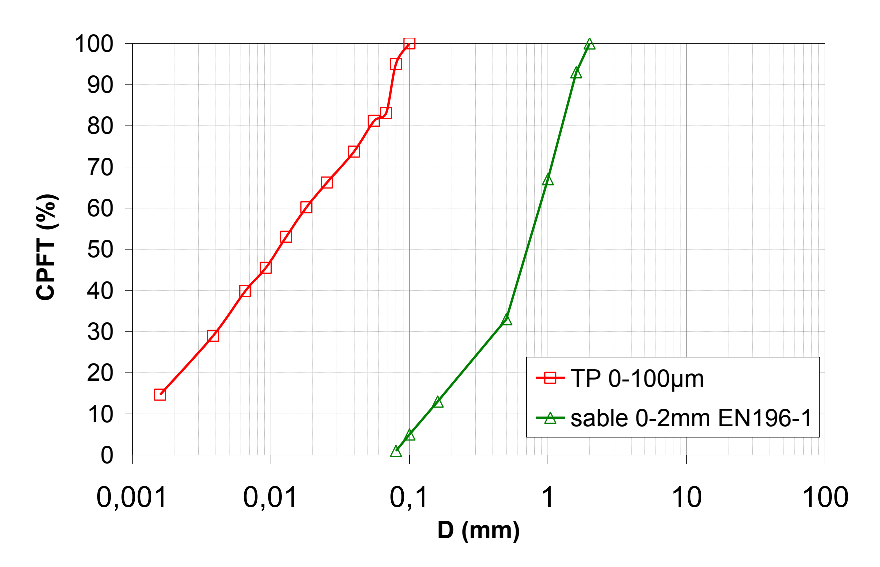


Figure 1 Granulométrie des matières premières utilisées en laboratoire pour les essais préliminaires (CPFT = Pourcentage cumulé de grains plus fins que D)

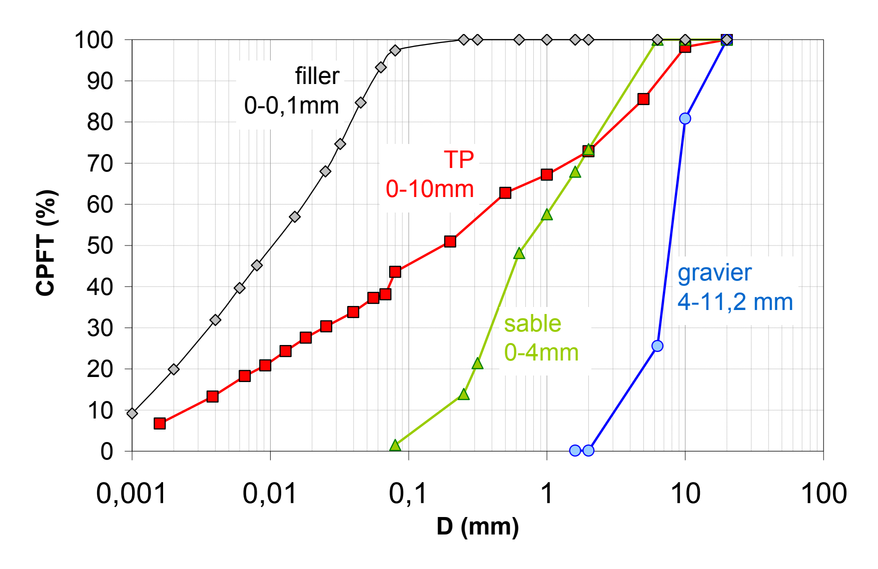


Figure 2 Granulométrie des matières premières utilisées pour formuler les bétons d'argile (CPFT = Pourcentage cumulé de grains plus fins que D)

2.2 Des granulats de différentes granulométries

Pour certains essais préparatoires faits sur des mortiers, un sable siliceux normalisé 0-2mm EN196-1 a été utilisé pour compléter la granulométrie de la terre tamisée à 100µm.

Trois types de grains ont été utilisés pour la formulation des bétons d'argile :

- Un filler calcaire 0-0,1mm des Carrières du Boulonnais
- Un sable roulé 0-4 mm de la carrière d'Artas
- Un gravier roulé 4-11.2 mm de la carrière d'Artas

Les courbes granulométriques de ces différentes matières premières sont présentées sur la Figure 1 et la Figure 2.

2.3 Des dispersants de différentes natures

2.3.1 Dispersants chimiques

L'**hexamétaphosphate de sodium** (**HMP**, formule $(NaPO_3)_6$) est une molécule cyclique (Figure 3) qui fonctionne par complexation : les molécules de HMP s'adsorbent comme des anions sur les particules d'argile. Dans le cas de la kaolinite par exemple, elles interagissent avec les atomes d'aluminium exposés, formant un anion complexé. Les charges négatives des particules sont donc augmentées, donc la répulsion électrostatique augmente. Il a été fourni par la société Aldrich Chemistry sous forme de poudre.

L'**acide polyacrylique de sodium** (**PAA**) est un dispersant électrostérique : il est constitué de chaînes polymères (Figure 4) et fonctionne à la fois par répulsion stérique (qui résulte de l'encombrement des chaînes) et par répulsion électrostatique. En effet, en solution, le groupe (ONa) est dissocié (Na+ en solution) et le PAA est alors chargé négativement. On parle de polyélectrolyte anionique. Le PAA utilisé est le PAA 2100 Na, de masse moléculaire 2100 g/mol, fourni par la société Aldrich Chemistry sous forme de poudre.

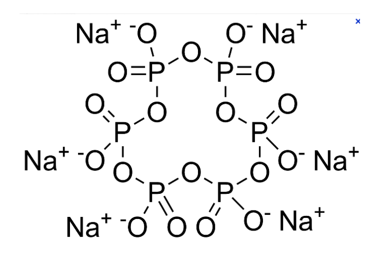


Figure 3 Formule chimique de l'hexamétaphosphate de sodium, HMP-Na

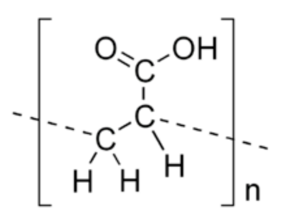


Figure 4 Formule chimique de l'acide polyacrylique, PAA

Le **Darvan7S** (fourni par Vanderbuilt) est un polyméthacrylate de sodium, constitué de longues chaînes de polymère (masse moléculaire : 10 000 à 16 000 g/mol). Ce produit est utilisé comme dispersant dans l'industrie céramique.

Le **DolabluxB** (fourni par Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken), également utilisé dans l'industrie céramique, est une préparation à base d'huminate – silicate. Il peut être utilisé pour la défloculation de divers matériaux céramique crus. C'est un produit basique : pH à 1% environ égal à 12.

Plusieurs plastifiants et superplastifiants pour ciment ont été également utilisés dans cette étude. La liste est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1 Liste des plastifiants et superplastifiants pour ciment.

Ductal A2 (Chryso)	
Sikaplast Techno7 (Sika)	Plastifiant pour béton de ciment réducteur d'eau non chloré et prêt à l'emploi, à base de polycarboxylates modifiés ; liquide brun.
Viscocrete Tempo10 (Sika)	Superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération non chloré, à base de copolymère acrylique ; liquide brun clair.
314 Lankofluid (Parex Lanko)	Adjuvant superplastifiant des bétons et mortiers formulé à partir de polymères de synthèse. Liquide brun.
Glenium27 (BASF)	Adjuvant non chloré à base d'ether polycarboxylique modifié.

2.3.2 Dispersants naturels : les tanins

Les tanins forment un groupe de molécules très répandues dans le règne végétal. On les trouve notamment dans l'écorce d'arbres comme le chêne ou le châtaignier. Les tanins sont solubles dans l'eau, ils sont composés de polyphénols de structure plus ou moins complexe suivant leur masse moléculaire. Ce sont des anions organiques.

Figure 5 Penta-O-galloyl-D-glucose, précurseur de nombreux tanins.

D'après [Van Olphen, 1963], ils permettent de disperser les argiles : les molécules s'adsorbent sur les bords des particules d'argile en se complexant avec les ions d'Al octahédriques exposés. En conséquence, la charge des bords des feuillets d'argile s'inverse.

Plusieurs tanins bruts, non traités, ont été fournis par la société SCRD en 2007 : châtaignier, valonée, myrobolam, quebracho. D'après le fournisseur, le tanin de valonée a une composition proche de celle du tanin de châtaignier et a un pH acide en solution d'environ 3,5. Le tanin de quebracho a un pH un peu moins acide, d'environ 4,5 - 5.

2.3.3 Bases

Deux produits basiques ont été utilisés pour augmenter le pH de suspensions et de mortier :

- Ammoniac (Aldrich Chemistry) 25% en masse, Mw = 17,03g/mol, 0,91g/mL.
- Cristaux de soude (St Marc) achetés dans le commerce : hydroxyde de sodium NaOH.

3 Dispositifs expérimentaux

3.1 Rhéologie de suspensions fluides

Deux viscosimètres ont été utilisés pour réaliser les mesures de rhéologie :

- Haake VT 500/501
- Kinexus Malvern

Les deux systèmes sont à cylindres rotatifs. Plus l'entrefer est grand, plus le viscosimètre peut mesurer des viscosités élevées.

Le liquide de viscosité η à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux. La vitesse de rotation Ω du stator, le cylindre interne, est imposée. Le gradient de vitesse γ' au sein du fluide, encore appelé taux de cisaillement, est calculé par l'appareil en fonction des caractéristiques géométriques des deux cylindres. La contrainte de cisaillement τ est calculée à partir de la mesure du couple nécessaire au cisaillement. On peut alors tracer le rhéogramme τ=f(γ') et étudier le comportement du matériau étudié.

Pour les suspensions de terre, le comportement rhéologique est souvent proche du modèle de Bingham, caractérisé par 2 paramètres : la viscosité plastique η_B (pente du rhéogramme) et la contrainte seuil τ_B (ordonnée à l'origine).

Dans ce rapport, plutôt que de présenter la viscosité plastique, nous présenterons la viscosité apparente à 500 s^{-1} car elle est plus parlante : η_500s^{-1} = τ / γ'. Elle est calculée comme la valeur moyenne de viscosité apparente sur un palier à la vitesse constante de $500s^{-1}$. Plus la suspension est fluide, plus et η_500s^{-1} sont faibles.

3.2 Etalement de mortiers

La table à choc (Ø 25cm) est humidifiée à l'éponge. On pose un moule cônique ($Ø_{min}$ 7cm, $Ø_{max}$ 10cm, hauteur 5cm) sur la table à choc, que l'on remplit avec le mortier. On arase et on démoule délicatement. Le diamètre de la galette est mesuré avec un pied à coulisse après 15 coups qui correspondent à une hauteur de chute de 20 mm. L'étalement est défini comme la différence en cm entre le diamètre final mesuré après 15 coups et le diamètre initial (10cm). Plus le mortier est fluide, plus l'étalement est grand.

4 Choix de dispersants pour les bétons d'argile

4.1 Effet du dosage de dispersants chimiques

Le comportement rhéologique d'une suspension de TP100, puis l'étalement d'un mortier ont été caractérisés en fonction de la teneur en dispersant. Cette deuxième caractérisation se rapproche des conditions de chantier et permet de vérifier que l'effet observé sur des suspensions fluides est le même sur des mortiers à consistance plus pâteuse.

4.1.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP12 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux matière sèche 60 % mass.**). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon, à 280 rpm. Mesure de la teneur en eau au dessiccateur halogène (1h30 à 105°C) après 24h. Six prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de Darvan7S souhaitée (cf. Tableau 2). Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus à 25°C.

Tableau 2 Dosages en Darvan7S exprimés en % par rapport à la masse de TP100.

% D7S	0	0.05	0.1	0.3	0.5	1
m D7S (g)	0g	0.03g	0.06g	0.18g	0.3g	0.6g

- Préparation dun liant pour le mortier M_TP18 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. Le mortier est séparé en 2. L'étalement est mesuré à 15 coups après différents ajouts de dispersant Darvan7S : 0.14g – 0.47g – 0.94g – 1.42g – 2.84g.

4.1.1.2 Résultats

Les rhéogrammes obtenus sur les suspensions SD_TP12 pour différents dosages en Darvan7S sont présentés sur la Figure 6. Quand le dosage augmente, la contrainte seuil diminue jusqu'à devenir nulle pour des dosages supérieurs à 0.3% D7S. La viscosité apparente à 500s^{-1} diminue également de manière importante et se stabilise autour de 0.024 Pa.s.

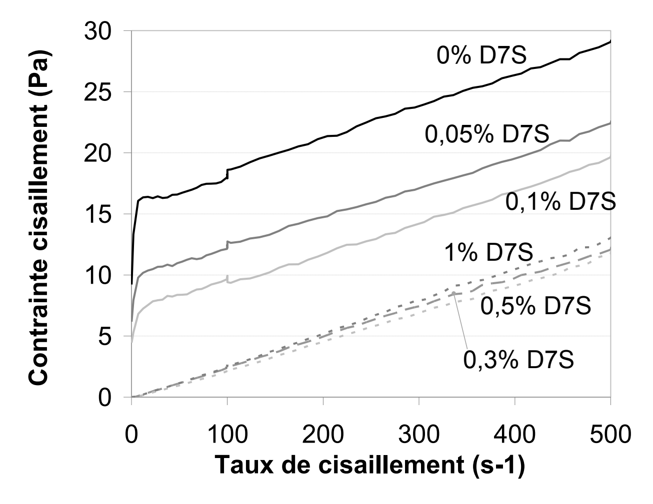


Figure 6 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP12 (60% mass. de matière sèche)

Les valeurs de contrainte seuil et viscosité apparente sont représentées sur les Figure 7 et Figure 8 et comparées à des mesures effectuées à MATEIS dans le cadre du projet C2D2 avec deux autres dispersants chimiques : l'hexamétaphosphate de sodium (HMP) et l'acide polyacrylique de sodium 2100 (PAA). Les tendances sont les mêmes : la contrainte seuil s'annule et la viscosité apparente ses stabilise au-delà de 0.2 à 0.3% de dispersant. **Autrement dit, quand on ajoute du dispersant, la suspension de terre se fluidifie jusqu'à atteindre un état de dispersion optimal qui ne dépend plus de la quantité de dispersant ajouté.**

Les mesures avec le HMP et le PAA ont été faites sur un autre viscosimètre, ce qui peut expliquer la différence de viscosité à 500s^{-1} entre le Darvan7S et les 2 autres produits. Cette différence est peu significative, et l'état final de dispersion optimale semble être toujours le même : il se caractérise par un seuil d'écoulement nul. **Les 3 dispersants semblent donc aussi efficaces.**

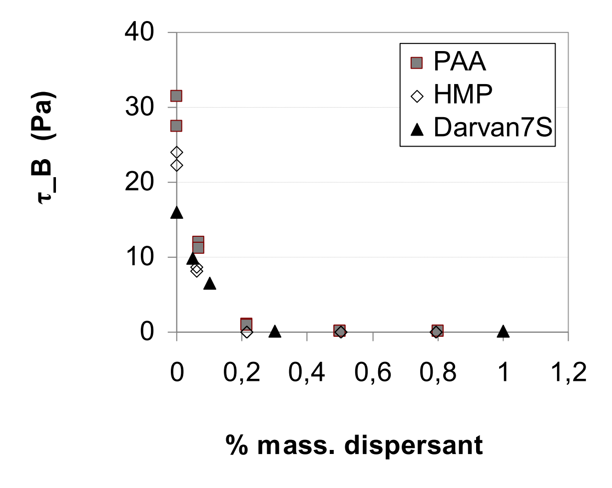


Figure 7 Evolution de la contrainte seuil en fonction du dosage en dispersant (taux matière sèche 60 % mass.)

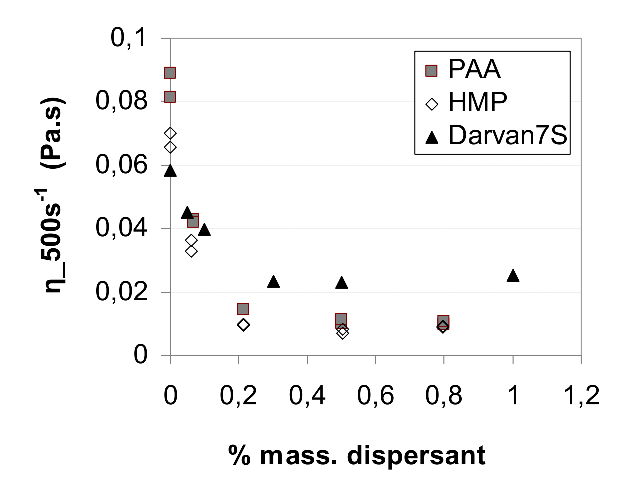


Figure 8 Evolution de la viscosité apparente en fonction du dosage en dispersant (taux matière sèche 60 % mass.)

Sur la Figure 9, l'étalement du mortier M_TP18 pour différents dosages de D7S est comparé à la viscosité apparente à 500s^{-1} de la suspension SD_TP12. La tendance observée est très comparable : le mortier se fluidifie quand on augmente le dosage en dispersant jusqu'à une valeur seuil. Le dosage seuil pour la suspension est de 0.3%, il est de l'ordre de 0.6% pour le mortier. **Il faut donc ajouter plus de dispersant dans un mortier de granulométrie max 2mm que dans une suspension fine.**

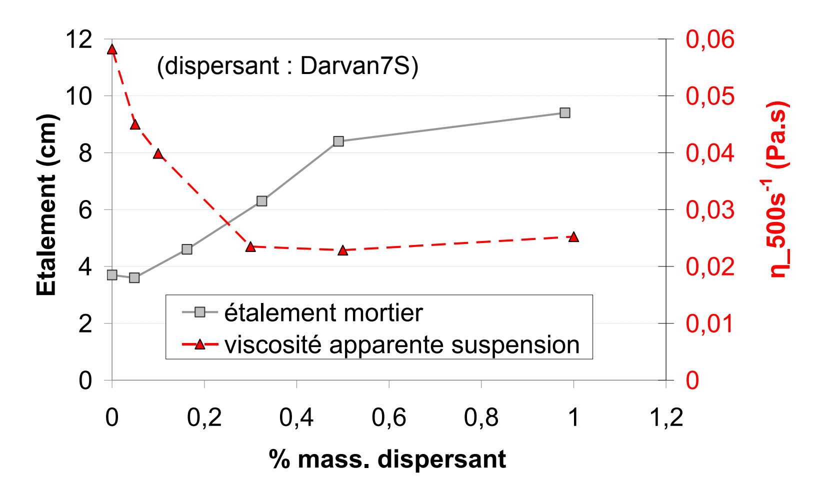


Figure 9 Evolution de l'étalement d'un mortier en fonction du dosage en dispersant ; comparaison avec l'évolution de la viscosité apparente d'une suspension à 60% de matière sèche.

4.2 Dispersants naturels : les tanins

4.2.1 *Comparaison de différents tanins pour un dosage fixe*

4.2.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP19 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux mat sèche 60 % mass.**). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale métallique, à 669 rpm. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 1g de tanin (soit 1,7% par rapport à la masse de TP100) choisi parmi : châtaignier, myrobolam, valonée, quebracho. Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

4.2.1.2 Résultats

La Figure 10 présente les rhéogrammes obtenus avec les différents tanins. **La dispersion la plus efficace est obtenue avec le tanin de châtaignier,** puis le quebracho, la valonée et le myrobolam, pour la teneur choisie de 1.7%. Il est possible que ce ne soit pas la teneur optimale pour tous ces tanins.

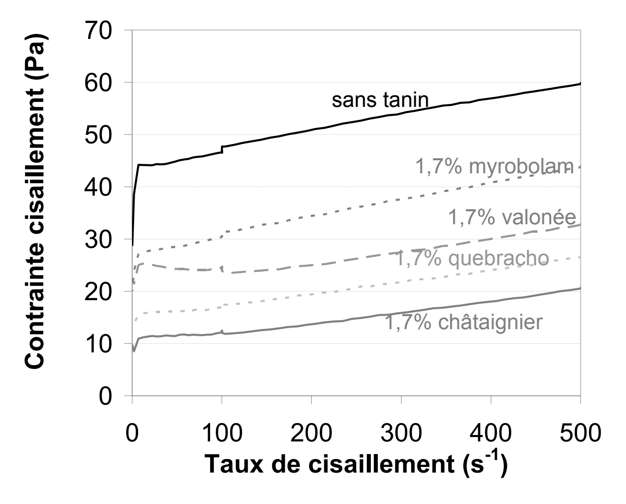


Figure 10 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP19 (60% mass. de matière sèche)

4.2.2 *Effet du pH sur l'efficacité du tanin de châtaignier*

4.2.2.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP20 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau. Agitation pendant 24h sur un mélangeur Rayneri avec une hélice métallique. Quatre prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on ajoute 5g d'eau (→ **taux mat sèche 57 % mass.**) pour fluidifier et faciliter la mesure de pH, ainsi que la quantité de tanin de châtaignier et d'ammoniac souhaitée, de manière à caractériser les 4 suspensions suivantes :
    - Témoin sans ajout, pH naturel
    - 1.7% châtaignier, pH naturel
    - 1.7% châtaignier, pH visé 7.5 par ajout d'ammoniac
    - 1.7% châtaignier, pH visé 9 par ajout d'ammoniac

  Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

- Préparation de 2 suspensions A et B à partir de la terre non tamisée et d'eau du robinet pour mesurer l'efficacité de cristaux de soude sur l'augmentation du pH, avec et sans tanin. Ces suspensions ont été mélangées environ 15min avec le mélangeur Heidolph muni d'une pale téflon.

Tableau 3 Composition des suspensions A et B

	Suspension A	Suspension B
TP 0-10mm*	115g	115g
Eau	200g	200g
Tanin châtaignier	0	0,85g
Base	soude	soude

** terre humide, contenant 15% d'eau*

- Préparation de mortiers : 579g TP100 <100µm + 1350g sable EN 196-1 dans le bol du malaxeur planétaire CONTROLS, ajout d'eau et de tanin (sauf mortier C), malaxage. L'étalement est mesuré à 15 coups après différents ajouts de base (ammoniac ou cristaux de soude). Les 4 mortiers préparés de cette manière sont listés dans le Tableau 4. Le mortier D a été préparé pour mesurer l'influence du dosage en tanin, les résultats seront présentés au paragraphe 4.2.3.

Tableau 4 Liste des mortiers préparés pour l'étude du tanin de châtaignier.

	Mortier A	Mortier B	Mortier C	Mortier D
TP <100µm	579	579	579	579
Sable EN196-1	1350	1350	1350	1350
Eau filtrée	15%	14%	14%	15%
Tanin châtaignier	2% /r fines	1,7% /r fines	0%	Ajouts successfis
Temps malaxage	15 min	5 min	5 min	15 min
Base	ammoniac	soude	soude	ammoniac

4.2.2.2 Résultats

Les rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP20 en fonction de la présence ou non de tanin et du pH sont présentés sur la Figure 11. Le tanin a un effet acidifiant : la suspension passe d'un pH naturel de 7,5 sans tanin à un pH de 6,2. Ensuite l'ajout d'ammoniac conduit d'abord à un comportement plus visqueux de la suspension (à pH 7,6), puis à une fluidification nette (à pH 9,5). **Le tanin de châtaignier utilisé à pH 9.5 semble aussi efficace que le Darvan 7S :** on atteint l'état de dispersion optimal caractérisé par un seuil d'écoulement nul. Sans modification du pH, la contrainte seuil n'est pas nulle mais très nettement diminuée.

Les mesures de pH effectuées sur les suspensions A et B au fur et à mesure des ajouts sont données dans le Tableau 5, et représentées sur la Figure 12. **Pour atteindre un pH 9 en présence de tanin (suspension B), il faut deux fois plus de soude que pour la suspension A sans tanin.**

Les mesures d'étalement faites sur les mortiers A et B sont représentées sur la Figure 13 en fonction de la quantité de base ajoutée. Dans les deux cas, **on observe d'abord une diminution de l'étalement, avec un minimum d'étalement pour environ 1% de base ajoutée** en masse par rapport à la masse de terre, **puis une augmentation**, ce qui est cohérent avec les mesures faites sur la suspension SD_TP20. L'étalement obtenu pour des teneurs de l'ordre de 2% de base est supérieur à l'étalement du mortier à pH naturel (0% de base ajoutée). **L'effet du tanin de châtaignier ne va donc pas forcément dans le sens de la fluidification et est très dépendant du pH de la préparation.**

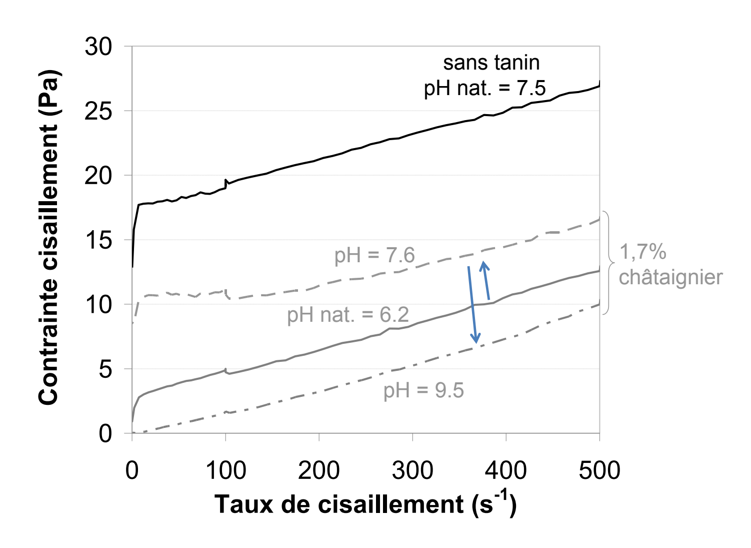


Figure 11 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP20 (57% mass. de matière sèche).

Tableau 5 Evolution du pH des suspensions A et B en fonction des ajouts effectués.

Suspension A	ajouts successifs (g)	masse totale ajoutée (g)	pH	Suspension B	ajouts successifs (g)	masse totale ajoutée (g)	pH
eau			7,2	eau + tanin			5,83
eau + terre			7,46	eau + tanin + terre			6,3
cristaux de soude	0,1	0,1	7,98	cristaux de soude	0,2	0,2	6,98
cristaux de soude	0,11	0,21	8,28	cristaux de soude	0,25	0,45	7,65
cristaux de soude	0,1	0,31	8,58	cristaux de soude	0,5	0,95	8,6
cristaux de soude	0,21	0,52	8,87	cristaux de soude	0,2	1,15	8,8
cristaux de soude	0,17	0,69	9,12	cristaux de soude	0,24	1,39	8,99

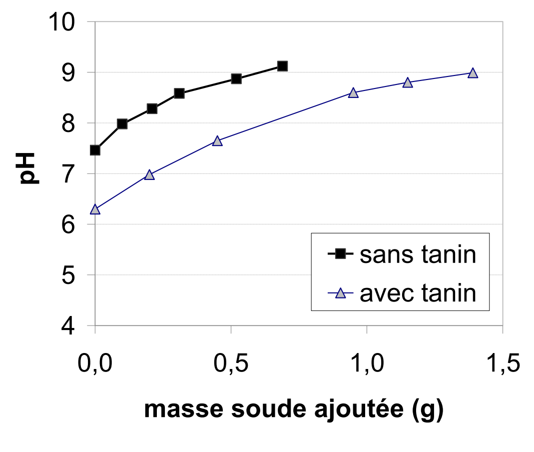


Figure 12 Mesures du pH effectuées sur les suspensions A (sans tanin) et B (avec tanin).

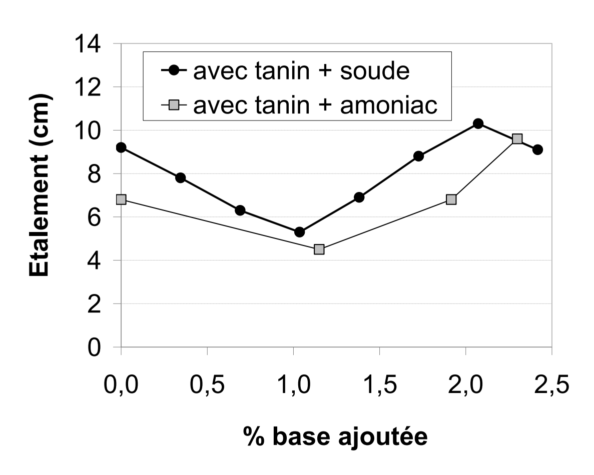


Figure 13 Etalement des mortiers A (■) et B (●) en fonction de la quantité de base ajoutée.

Sur la Figure 14 sont comparés les mortiers B (avec tanin) et C (initialement sans tanin), de manière à dissocier l'effet de la soude seule sur le mortier de terre par rapport à l'effet du tanin et de la soude. Sans tanin, l'étalement du mortier C augmente fortement quand on rajoute de la soude. **L'étalement atteint avec 1% de soude est supérieur à l'étalement maximum atteint avec le mortier B (1,7%**

tanin + 2% soude). Ensuite du tanin a été ajouté dans le mortier C contenant déjà 1% de soude : l'étalement est légèrement diminué. L'ajout de 1% de soude supplémentaire à ce mortier ne conduit qu'à une diminution de l'étalement, donc de la fluidité du mortier. Comme cela a été montré sur la Figure 12, pour un même dosage en soude, les mortiers avec et sans tanins n'ont pas le même pH, mais ce pH n'a pas pu être mesuré sur les mortiers.

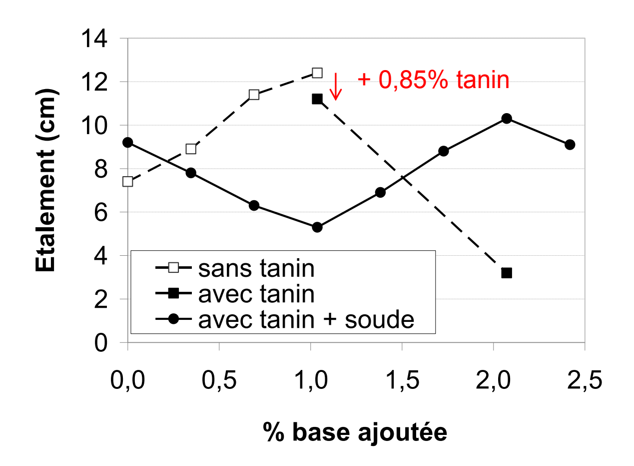


Figure 14 Etalement des mortiers B (●) et C (- ■)
en fonction de la quantité de base ajoutée.

Au vu de ces résultats, l'utilisation du tanin de châtagnier comme dispersant dans un mortier n'est pas convaincant : une simple modification du pH permet d'obtenir de meilleurs résultats.

4.2.3 Effet du dosage en tanin

4.2.3.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP9 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux matière sèche 60 % mass**.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de tanin de châtaignier souhaitée : 0.042g (0.07% /r TP100), 0.3g (0.5%), 0.6g (1%). Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Haake VT500 muni de cylindres coaxiaux MV2 (entrefer = 2.6mm).

- Préparation du mortier D : voir au paragraphe 4.2.2.1.

4.2.3.2 Résultats

Les rhéogrammes obtenus sur les suspensions SD_TP9 pour différents dosages en tanin de châtaignier sont présentés sur la Figure 15. La contrainte seuil est tracée en fonction du dosage en tanin sur la Figure 16. Quand le dosage augmente, la contrainte seuil commence par augmenter fortement avant de diminuer pour des dosages supérieurs à 1%. **L'effet du tanin sur la fluidité d'une suspension de terre est donc très sensible au dosage de tanin introduit.**

Sur la Figure 17, les mesures d'étalement du mortier D pour différents dosages en tanin sont présentées. De la même manière que pour la suspension diluée, le mortier commence par devenir moins fluide pour de faibles dosages en tanin, puis sa fluidité augmente pour revenir à un état similaire à l'état initial. Même avec un dosage de 5% en tanin par rapport à la masse de TP100, la fluidité n'est pas améliorée. Une dernière mesure a été faite en ajoutant 0.45% de PAA, un dispersant chimique : l'effet est net, l'étalement est doublé. Le tanin est donc loin d'être aussi efficace que le PAA.

La fluidification induite par le tanin reste donc faible pour la suspension, et n'est pas détectable pour le mortier dans les conditions expérimentales choisies.

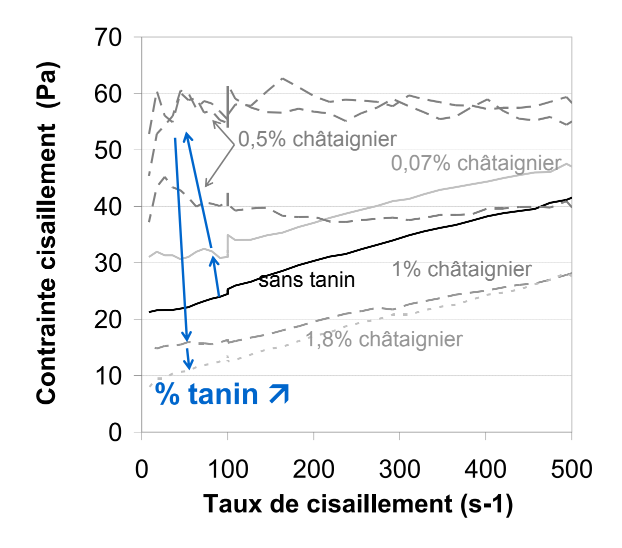


Figure 15 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP9 (taux mat sèche 60%)

Figure 16 Evolution de la contrainte seuil en fonction du dosage en tanin (SD_TP9)

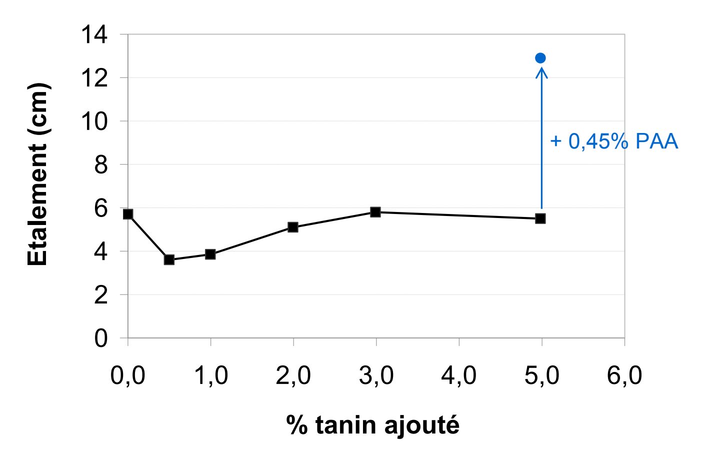


Figure 17 Mesures d'étalement faites sur le mortier D au fur et à mesure qu'on lui ajoute du tanin.

4.2.4 Discussion sur l'efficacité du tanin de châtaignier

Les différentes suspensions préparées avec du dispersant sont toutes recensées dans le Tableau 6. Elles ont toutes été préparées avec le même taux de matière sèche : 60% mass., sauf SD_TP20 : 57% mass. La terre est introduite peu à peu dans un bécher contenant l'eau (filtrée) mise sous agitation, puis le tout est malaxé pendant 24h. Un film plastique est maintenu sur le bécher pour limiter l'évaporation.

Le protocole de malaxage n'a pas toujours été le même, en fonction des disponibilités des équipements (cf. Tableau 6). Le viscosimètre utilisé était soit le Haake VT500, soit le Kinexus. Il a été remarqué que les différentes suspensions témoin (sans tanin) n'avaient pas toutes la même viscosité après 24h : **la viscosité apparente et la contrainte seuil mesurées avant l'ajout du tanin varient du simple au double en fonction du mode de malaxage des suspensions**. L'état initial n'était donc pas toujours le même. Dans les suspensions les plus visqueuses, les plaquettes d'argile sont

plus agglomérées que dans les suspensions plus fluides. Cet état initial peut jouer sur l'apparente efficacité des dispersants.

Tableau 6 Liste de toutes les suspensions préparées pour l'étude de la dispersion.

	dispersant	protocole de malaxage	viscosimètre	avant dispersion η_500s^{-1} (Pa.s)	avant dispersion τ_B (Pa)
SD_TP6	PAA	agitation magnétique	Haake	0,085	29,5
SD_TP7	HMP	agitation magnétique	Haake	0,068	23,1
SD_TP12	D7S	Heidolph, pale téflon, 280 rpm	Kinexus	0,058	16,0
SD_TP9	chât.	Heidolph, pale téflon, 330 rpm	Haake	0,080	20,1
SD_TP19	chât.	Heidolph, hélice métal., 669 rpm	Kinexus	0,119	44,8
SD_TP20*	chât.	Rayneri, hélice métal.	Kinexus	0,055	17,5
SD_TP20*	chât. pH 9,5	Rayneri, hélice métal.	Kinexus	0,055	17,5

** Cette suspension SD_TP20 a un taux de matière sèche de 57 % au lieu de 60% pour les autres.*

Les valeurs de viscosité apparente et de contrainte seuil mesurées avant et après l'ajout de dispersant sont représentées sur les histogrammes de la Figure 18 et de la Figure 19. Les valeurs numériques sont données dans le Tableau 7. Les plus fortes diminutions de viscosité apparente sont obtenues avec le PAA et le HMP, puis avec le Darvan7S et le tanin de châtaignier à pH9,5 pour la suspension SD_TP20 à 57% de matière sèche. En revanche, pour les 2 suspensions SD_TP9 et SD_TP19, le tanin de châtaignier apparaît beaucoup moins efficace, et ce malgré 2 états initiaux très différents pour ces 2 suspensions. On fait les mêmes observations avec la contrainte seuil.

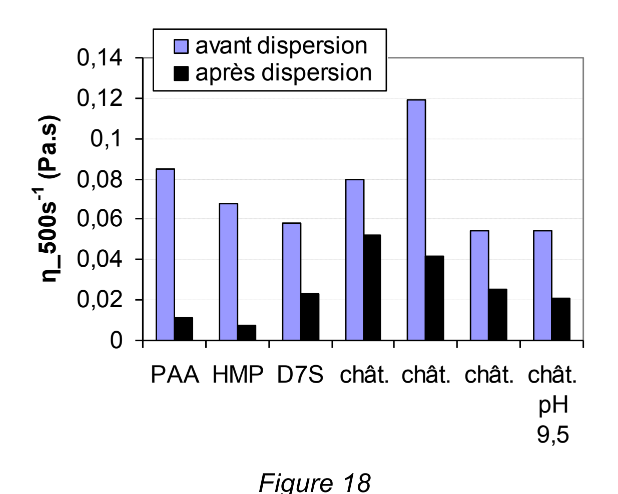


Figure 18

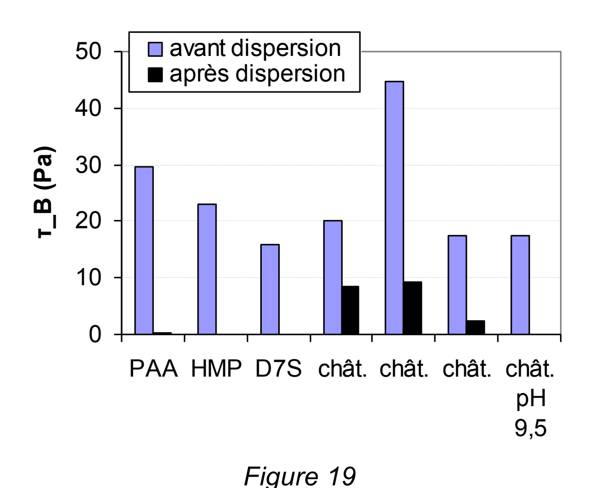


Figure 19

Il semble que l'efficacité du tanin de châtaignier dépende du taux de matière sèche : les mesures faites à 57% de matière sèche semblent intéressantes ; celles faites à 60% de matière sèche sont plus décevantes ; celles faites sur des mortiers plus secs ne permettent pas de mettre en évidence un effet dispersant du tanin (cf. Figure 17). D'autres facteurs pourraient entrer en jeu : la composition du produit acheté comme « tanin » est inconnue et est probablement complexe avec différents types de molécules ; les effets du pH et de la force ionique sur les molécules de tanin ne sont pas maîtrisés et pourraient expliquer une efficacité variable de ce produit en tant que dispersant.

En l'état actuel de nos connaissances, nous ne maîtrisons pas suffisamment l'utilisation du tanin de châtaignier pour pouvoir l'utiliser de manière fiable comme dispersant pour le coulage d'une dalle ou d'un muret.

Tableau 7 Valeurs de viscosité apparente et de contrainte seuil mesurées avant et après l'ajout de dispersant.

	dispersant	avant dispersion		après dispersion	
		η_500s^{-1} (Pa.s)	τ_B (Pa)	η_500s^{-1} (Pa.s)	τ_B (Pa)
SD_TP6	PAA	0,085	29,5	0,011	0,2
SD_TP7	HMP	0,068	23,1	0,008	0,0
SD_TP12	D7S	0,058	16,0	0,023	0,0
SD_TP9	chât.	0,080	20,1	0,052	8,4
SD_TP19	chât.	0,119	44,8	0,042	9,4
SD_TP20	chât.	0,055	17,5	0,026	2,3
SD_TP20	chât. pH 9,5	0,055	17,5	0,021	0,0

4.3 Comparaison de différents dispersants et superplastifiants

4.3.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP25 dans 1 bécher avec 320g TP100 + 130g filler calcaire + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 2h sur un mélangeur Rayneri avec une hélice métallique. Ajout de 130g TP100 + 80g filler pour obtenir une suspension moins fluide → **taux matière sèche 69%.** Plusieurs prélèvements de 80g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,7 à 0,8g de dispersant parmi la liste ci-dessous (soit 1% par rapport à la masse totale de suspension, ou 1,25% par rapport à la matière sèche). Chaque suspension est homogénéisée à la spatule, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 8 Liste des dispersants et superplastifiants envisagés pour le coulage de la dalle

Dispersant	
Cristaux de soude (St Marc)	Hydroxyde de sodium NaOH très soluble dans l'eau. C'est une base forte.
HMP (Aldrich Chemistry)	Hexamétaphosphate de sodium (cf. Paragraphe 2.3.1)
DolabluxB (Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken)	Préparation à base d'huminate – silicate. Peut être utilisé pour la défloculation de divers matériaux céramique crus. Produit basique : pH à 1% environ égal à 12.
Ductal A2 (Chryso)	
Sikaplast Techno7 (Sika)	Plastifiant pour béton de ciment réducteur d'eau non chloré et prêt à l'emploi, à base de polycarboxylates modifiés ; liquide brun.
Viscocrete Tempo10 (Sika)	Superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération non chloré, à base de copolymère acrylique ; liquide brun clair.
314 Lankofluid (Parex Lanko)	Adjuvant superplastifiant des bétons et mortiers formulé à partir de polymères de synthèse. Liquide brun.
Glenium27 (BASF)	Adjuvant non chloré à base d'ether polycarboxylique modifié.

4.3.1.2 Résultats

Les suspensions préparées avec le Techno7 et le Ductal A2 n'ont pas été caractérisées au viscosimètre car elles étaient clairement moins fluides que les autres.

Les rhéogrammes mesurés sont présentés sur la Figure 20 ; la contrainte seuil et la viscosité apparente sont présentées sur la Figure 21 et la Figure 22. Globalement, les rhéogrammes obtenus avec les différents dispersants sont très proches.

Le DolafluxB se différencie des autres dispersants par une sédimentation très rapide de la suspension. C'est aussi l'un des meilleurs dispersants au vu des comportements rhéologiques mesurés : la contrainte seuil est nulle et la viscosité à $500s^{-1}$ est la plus faible.

Le HMP est également l'un des plus efficaces car il conduit à une contrainte seuil nulle. La soude dosée à 0,8% par rapport à la masse totale de suspension (soit 0,55% par rapport à la matière sèche) est également très efficace ; mais pour des teneurs plus élevées on retrouve un seuil d'écoulement non nul, et la viscosité apparente est plus élevée.

Pour le coulage de la dalle en béton d'argile, nous avons choisi de conserver 2 dispersants possibles, pour leur efficacité et leur disponibilité : le HMP et le DolafluxB.

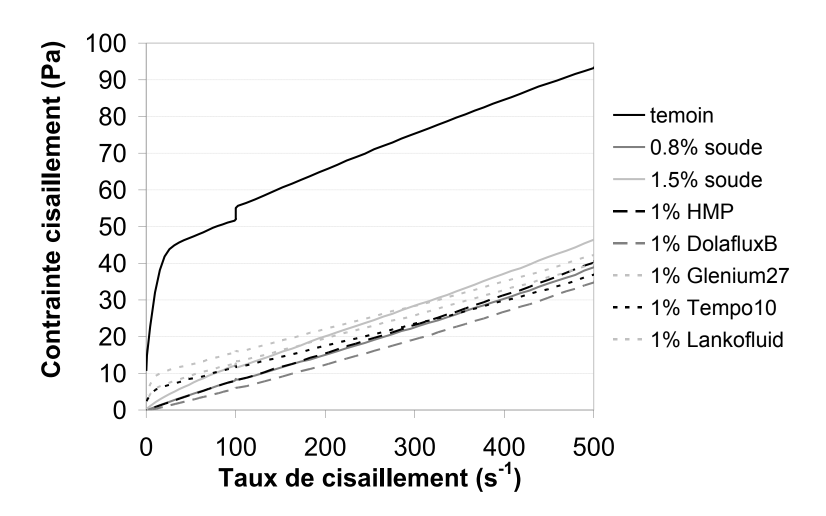


Figure 20 Rhéogrammes obtenues pour la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

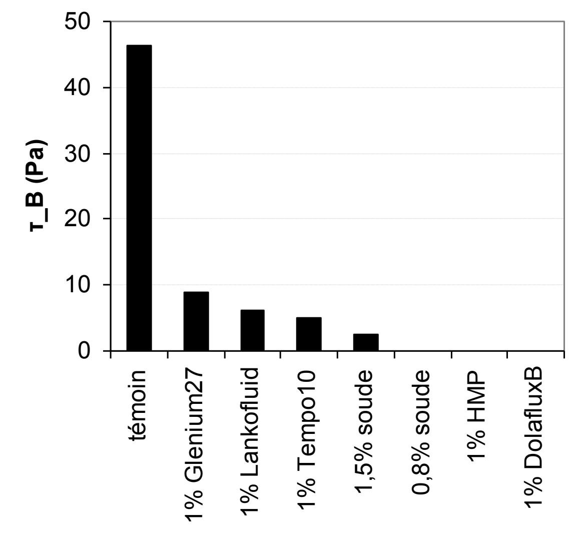


Figure 21 Contrainte seuil de la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

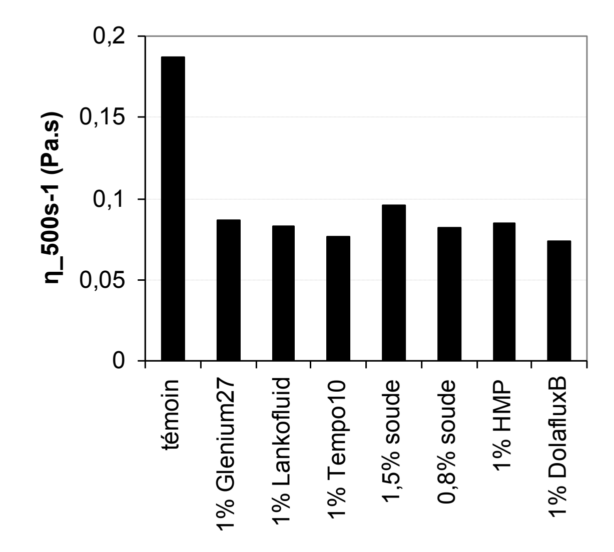


Figure 22 Viscosité apparente de la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

5 Formulation de bétons d'argile coulables

Un objectif du projet C2D2 est de réaliser des démonstrations de coulage de bétons d'argile pendant le festival Grains d'Isère 2012, en utilisant les connaissances acquises lors des recherches menées dans les laboratoires de l'INSA de Lyon et de l'ENTPE. Il a été choisi de couler une dalle de 3 m² sur 5 cm d'épaisseur, et un bloc de 40x40x60cm armé par une « geogrid », qui pourra être caractérisé en compression une fois sec et comparé à des blocs de pisé armé et non armé. Le principal enjeu : formuler des bétons coulables qui ne fissurent pas au séchage.

5.1 Comment minimiser le risque de fissuration ?

Le risque de fissuration dépend de nombreux paramètres. La fissuration se produit lorsque les contraintes internes dans le matériau sont supérieures à la résistance en traction du matériau. Or ces contraintes et cette résistance se développent au cours du séchage, avec des cinétiques différentes.

La résistance augmente au fur et à mesure que la teneur en eau dans le béton d'argile diminue, jusqu'à se stabiliser quand le séchage est terminé et que la teneur en eau reste constante. Cette évolution est tracée en bleu en fonction du temps sur la Figure 23.

Les contraintes internes résultent principalement des déformations hydriques (liées au phénomène de retrait) empêchées (c'est le fait de bloquer les déformations qui génère des contraintes internes). Elles sont représentées en noir sur la Figure 23. Elles augmentent jusqu'à devenir égales à la résistance en traction, ce qui engendre l'apparition d'une ou plusieurs fissures qui relâchent les contraintes. Puis le retrait continue, les contraintes augmentent de nouveau, et de nouvelles fissures apparaissent quand ces contraintes deviennent trop importantes. Et ainsi de suite, jusqu'à ce que les contraintes se stabilisent à une valeur inférieure à la résistance en traction finale du matériau.

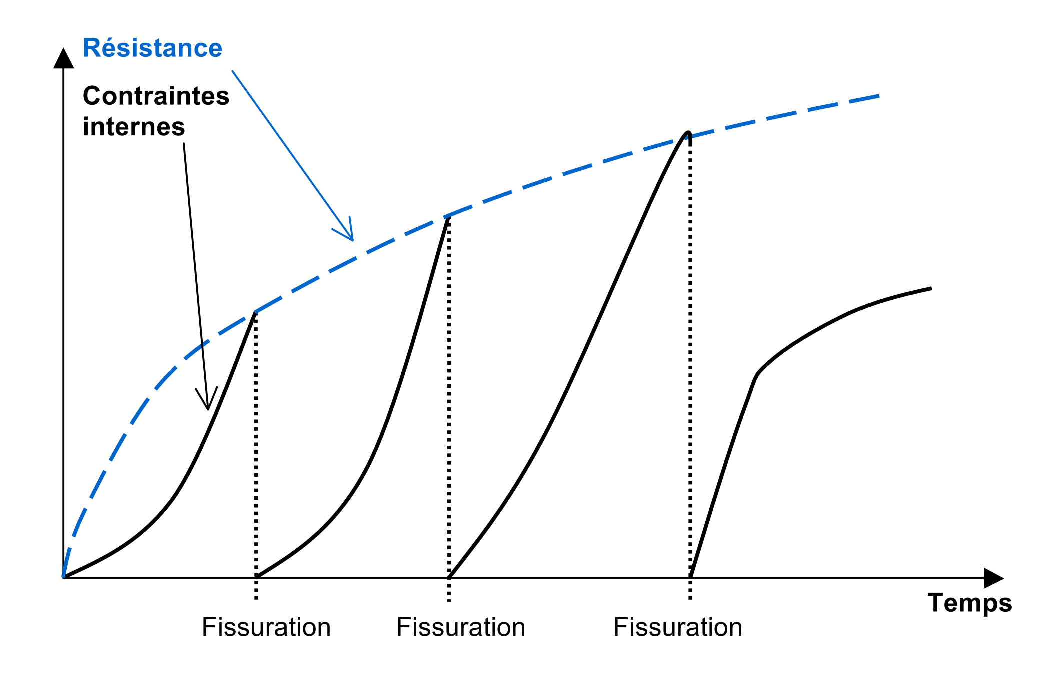


Figure 23 Schéma décrivant le processus de fissuration au cours du séchage.

L'amplitude du retrait du matériau dépend de ses constituants, de sa microstructure et de la teneur en eau à la mise en oeuvre :

- plus la teneur en argiles est importante, plus le retrait et la résistance sont élevés ;
- plus la teneur en eau à la mise en oeuvre est élevée, plus l'amplitude de retrait est grande ;
- plus le squelette granulaire est compact, plus le retrait est faible ;

- la présence de fibres limite le retrait.

Les déformations de retrait peuvent être empêchées par plusieurs phénomènes :
- les surfaces en contact avec le coffrage ou le support sont soumises à un frottement qui empêche le retrait libre du matériau ;
- la teneur en eau diminue plus vite au niveau des surfaces de séchage qu'au coeur de la structure, ce qui se traduit par un gradient de déformations dans le matériau : le retrait plus important à proximité des surfaces de séchage est limité par le fait que le coeur se rétracte plus lentement ;
- la structure peut avoir des formes géométriques complexes qui génèrent des concentrations de contraintes à des points singuliers.

Le travail effectué ici sur la formulation de bétons d'argile vise à trouver un compromis intéressant entre un retrait intrinsèque le plus faible possible et une résistance en traction suffisante pour éviter la fissuration. Les différents leviers utilisés sont listés dans le Tableau 9.

Tableau 9

Objectifs	**Leviers**
Résistance en traction élevée	Teneur en argiles plutôt élevée Argiles bien dispersées à la mise en oeuvre
Retrait intrinsèque faible	Demande en eau à la mise en oeuvre faible Teneur en argiles plutôt faible Squelette granulaire à la fois compact et « coulable » ~~Ajout de fibres végétales~~
Restreintes minimales	Frottements dans le coffrage minimisés Forme de la structure simple ~~Vitesse de séchage lente contrôlée~~

5.2 Dalle non stabilisée

Pour la réalisation d'une dalle de 3 m², le béton d'argile doit être suffisamment liquide pour se mettre en place seul dans le coffrage et doit pouvoir résister à la fissuration. La stabilisation par un liant hydraulique n'est pas nécessaire : le durcissment pourra être obtenu par séchage.

5.2.1 Essais préliminaires

Différentes formulations ont été testées en laboratoire avec les mêmes matériaux que ceux qui seront utilisés pendant le festival Grains d'Isère pour le coulage de la dalle. Les comparaisons entre les formulations se font sur la demande en eau pour la mise en oeuvre à consistance fixe, et sur l'observation de la fissuration d'éprouvettes de 50cm.

5.2.1.1 Protocole

Constituants :
- Terre à pisé 0-10mm
- Filler calcaire des Carrières du Boulonnais, ou filler siliceux Millisil E6
- Sable roulé 0-4mm de la carrière d'Artas
- Gravier roulé 4-11,2mm de la carrière d'Artas
- Dispersant : hexamétaphosphate de sodium (HMP), Darvan7S (D7S) ou DolafluxB ; dosage : 0,1% par rapport à la masse totale de matières sèches (soit 0,3 à 0,5% de la masse de fines).

- Fabrication de 5kg de béton dans un malaxeur planétaire à béton Euromatest Sintco. Consistance fixe : la teneur en eau est ajustée de manière à obtenir un étalement de 20,0 ± 0,5 cm au démoulage du cône (diamètres 7cm - 10cm, hauteur 5cm) sur un plan de travail recouvert d'un film plastique.

- Mesure de la teneur en eau à la mise en oeuvre par perte de masse à 105°C de prélèvements de béton frais.
- Coulage d'éprouvettes pour visualiser la fissuration, dans des moules fabriqués à partir de tubes PVC de 10cm de diamètre, 50cm de long, coupés dans la longueur. Après 1 jour, ces éprouvettes sont placées dans une étuve ventilée à 50°C pour accélérer le séchage. On observe la fissuration au bout de quelques jours, quand la masse est stabilisée. Certaines éprouvettes présentent de grosses fissures ouvertes (☹), d'autres des microfissures bien réparties et peu visibles (☺).

5.2.1.2 Résultats

Tout d'abord plusieurs formulations avec les mêmes constituants mais utilisés dans des proportions variables ont été comparées (B_TP1 à 4). Les formulations sont recensées dans le Tableau 10, qui donne également les teneurs en eau à la mise en oeuvre et une appréciation de la résistance à la fissuration de chaque béton (symbolisée par des smileys, d'après les observations des éprouvettes de retrait). Les éprouvettes après fissuration ont été photographiées sur la Figure 25.

Les courbes de distribution granulométriques correspondant sont représentées sur la Figure 24. Sur cette figure sont également représentées les deux courbes théoriques correspondant à la formule d'Andreasen, pour des valeurs respectives de l'exposant q de 0,2 et 0,5 : Cumulative Percent Finer Than D = $(D/D_{max})^q$. Ces deux courbes définissent un fuseau pour des empilements compacts, l'optimum de compacité se trouvant théoriquement à q = 0,35. La distribution de B_TP2 se rapproche plutôt de q = 0,27, celle du B_TP1 de q = 0,37.

Tableau 10 Formules des bétons B_TP1 à B_TP4 (mêmes constituants) : influence de la granulométrie.

Formulation	B_TP1	B_TP2	B_TP3	B_TP4
Filler	calcaire	calcaire	calcaire	calcaire
Dispersant	HMP	HMP	HMP	HMP
% TP10 =	34	20	25	25
% filler =	0	20	10	15
% sable =	35	35	40	35
% gravier =	31	25	25	25
% eau =	**14,9**	**13,5**	**13,0**	**13,7**
Fissures	☺	☹	☺	☹

Le béton B_TP1 est celui qui contient le plus d'argiles en proportion : la fraction granulométrique de taille inférieure à 100µm (les « fines ») est apportée uniquement par la terre à pisé. C'est sans doute ce qui explique que ce béton a la demande en eau la plus élevée (14,9%). Le béton B_TP3 contient autant de fines, mais une partie de ces fines est apportée par le filler calcaire, donc la teneur en argiles est plus faible. Cela se traduit par une baisse de la demande en eau (13%), et de la cohésion même si celle-ci n'a pas été caractérisée. Dans ces deux cas, la résistance à la fissuration est bonne : on n'observe que des fissures peu ouvertes et bien réparties dans l'éprouvette.

Le béton B_TP2 a une proportion de fines supérieure aux deux bétons précédents, avec encore moins d'argile que dans le B_TP3 (donc une cohésion plus faible). La demande en eau est légèrement supérieure à celle du B_TP3. On observe des fissures ouvertes qui peuvent s'expliquer par un manque de cohésion.

Le béton B_TP4 a une proportion de fines élevée, avec autant d'argiles que dans le B_TP3 et moins de sable. La demande en eau est légèrement supérieure à celle du B_TP3. On observe des fissures

ouvertes qui peuvent s'expliquer d'une part par la demande en eau légèrement plus élevée que pour le B_TP3, et d'autre part par un squelette granulaire plus sujet au retrait car plus espacé (plus de fines).

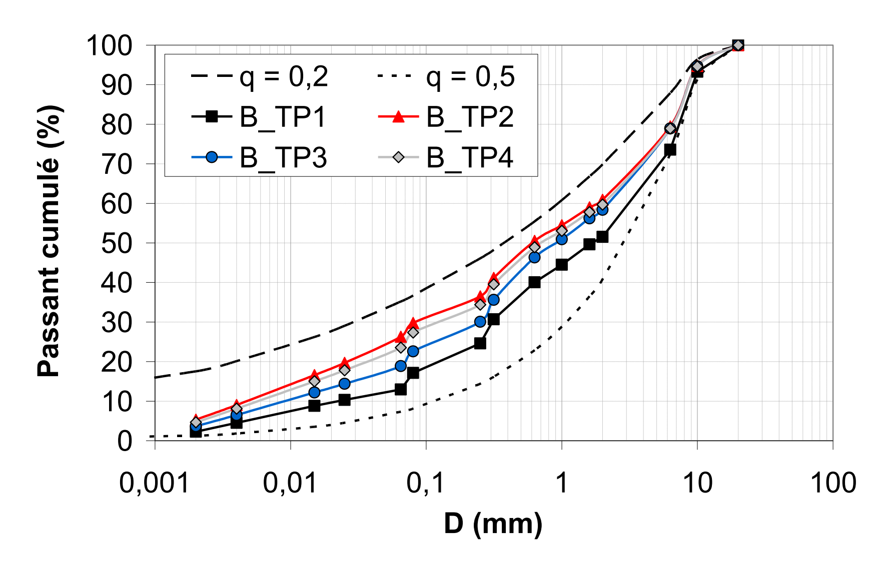


Figure 24 Distributions granulométriques des bétons B_TP1 à B_TP4.

Le Tableau 11 donne les formules des bétons B_TP5 à 7 pour lesquels un des constituants a été modifié : le filler ou le dispersant.

Il est intéressant de comparer le B_TP7 avec le B_TP3 : seul le dispersant a changé (DolafluxB au lieu de HMP), et pourtant la demande en eau est significativement plus faible : 10,9% au lieu de 13,0%. Il est à noter que pour ce béton B_TP7, l'étalement mesuré était même supérieur à celui visé : 21,1cm au lieu de 20cm. Donc avec 2,1% d'eau en moins, le B_TP7 est encore plus fluide que le B_TP3. Le DolafluxB est donc plus efficace que le HMP, ce qui confirme le résultat obtenu en rhéologie (paragraphe 4.3.1.2) de manière plus exacerbée. On observe qu'une croûte foncée s'est formée au niveau de la surface de séchage de l'éprouvette de retrait B_TP7, ce qui n'était pas le cas avec les autres bétons. Cette croûte est probablement formée de particules très fines qui sont remontées à la surface de l'éprouvette, leur migration étant facilitée par la grande fluidité du béton.

Tableau 11 Influence du choix du dispersant : bétons B_TP5 et B_TP7.

Formulation	**B_TP3**	**B_TP7**	**B_TP4**	**B_TP6**	**B_TP5**
Filler	calcaire	calcaire	calcaire	siliceux	calcaire
Dispersant	HMP	DolafluxB	HMP	HMP	D7S
% TP =	25	25	25	25	25
% filler =	10	10	15	15	15
% sable =	40	40	35	35	35
% gravier =	25	25	25	25	25
% eau =	**13,0**	**10,9**	**13,7**	**13,3**	**13,2**
Fissures	☺	☺	☹	☺	☹

Le B_TP5 a la même formule que le B_TP4, à l'exception du dispersant : le HMP a été remplacé par le Darvan7S. La demande en eau du B_TP5 est un peu plus faible, mais l'éprouvette de retrait B_TP5 est encore plus fissurée que celle de B_TP4. Ce résultat est étonnant.

On peut également comparer le B_TP4 avec le B_TP6, dans lequel on a remplacé le filler calcaire par un filler siliceux. La demande en eau du B_TP6 est légèrement inférieure à celle du B_TP4 et égale à celle du B_TP5, et la fissuration est peu visible et bien répartie.

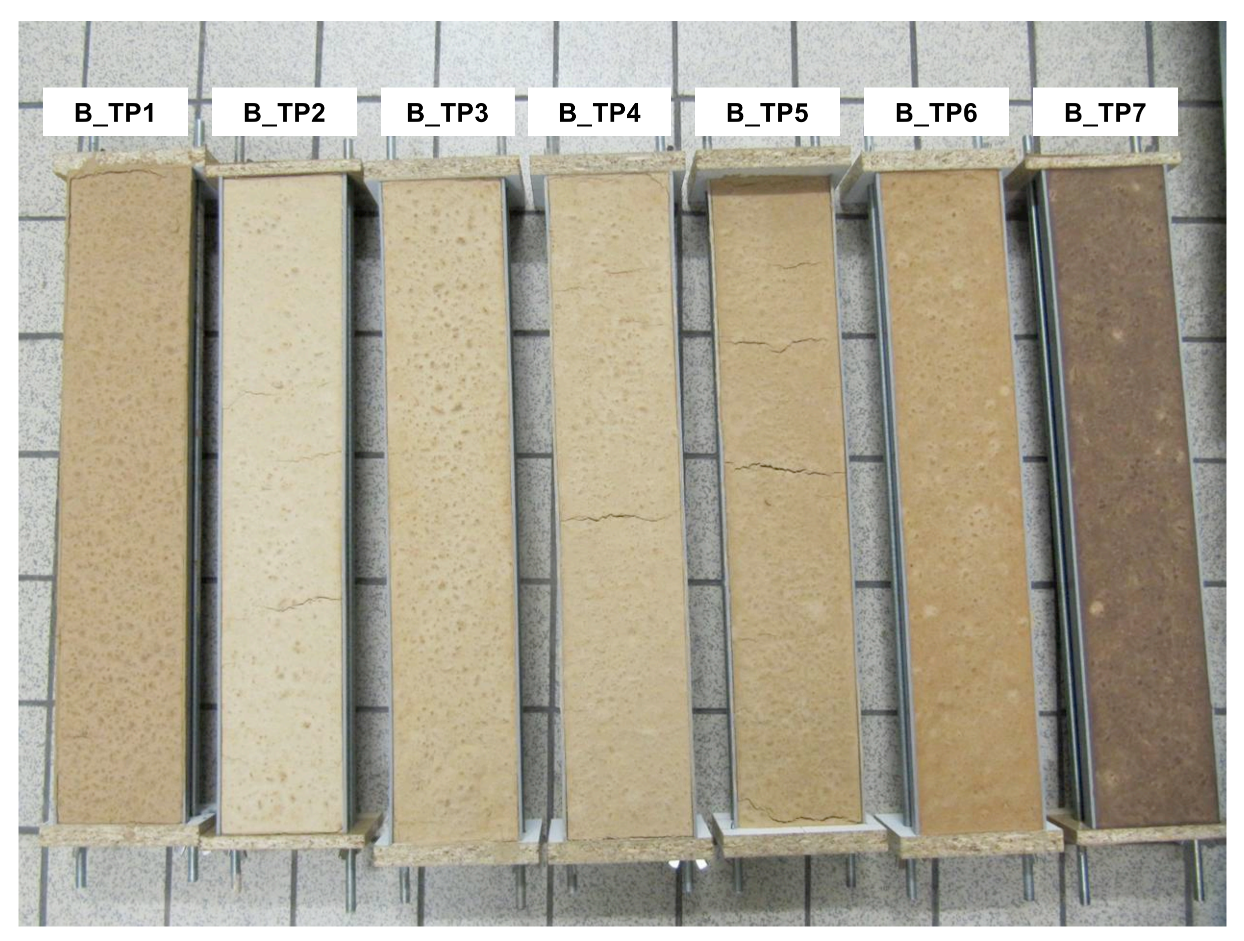


Figure 25 Photo des différentes éprouvettes de retrait après fissuration.

5.2.2 Coulage de dalles

Une première dalle de 1m² et 5 cm d'épaisseur a été coulée avec du DolafluxB, car nous avions encore peu de recul sur l'utilisation de ce dispersant. Nous voulions voir s'il était possible d'éviter la formation d'une croûte en surface en diminuant la teneur en eau. Il a été observé par le passé que la formation d'une telle croûte pouvait empêcher le séchage complet de la dalle et donc poser des problèmes importants pour la structure. La formule (notée BGA_TP4) choisie pour cette dalle de 1m² est donnée dans le Tableau 12. Les différents constituants ont été malaxés dans une bétonnière. La consistance du béton était suffisamment liquide pour qu'il se mette en place dans le coffrage avec un minimum d'intervention à la raclette.

La demande en eau du mélange est supérieure à celle mesurée en laboratoire sur le B_TP7 : 13,4% au lieu de 10,9%. Cela peut être dû à plusieurs choses :

- l'étalement atteint pour BGA_TP4 est de 25,0cm, alors qu'il était de 21,1cm pour B_TP7 ; la teneur en eau des matières premières avait été sous-estimée et nous avons ajouté trop d'eau par rapport à la cible de consistance recherchée,
- la teneur en gravier a été diminuée au profit de la teneur en sable pour le BGA_TP4,
- le matériel et le protocole de préparation sont différents, il est possible que la dispersion ait été moins complète aux Grands Ateliers que pour les bétons préparés à MATEIS, du fait d'un malaxage moins efficace.

Après 3 jours de séchage, on observe une croûte à la surface de la petite dalle et des fissures apparaissent.

Nous avons choisi d'utiliser le HMP comme dispersant pour la dalle de 3 m² et 5 cm d'épaisseur pour éviter le croûtage (il n'a pas été observé lors de nos essais préliminaires avec le dosage choisi), et de diminuer l'étalement visé pour limiter la teneur en eau et le risque de fissuration. La consistance du béton de la dalle de 3 m² (noté BGA_TP7) sera donc entre celle d'un béton vibrable et celle d'un béton autonivelant. Pour optimiser la dispersion des argiles et casser les mottes de terre, il a été choisi de pré-malaxer la terre à pisé, le filler, le dispersant et l'eau dans un seau avec un mélangeur portatif (Figure 26), jusqu'à obtenir une boue la plus lisse et homogène possible. Puis elle a été malaxée avec le sable et le gravier dans la bétonnière. Le mélange a été coulé dans le coffrage en 2 couches car il a fallu préparer 2 bétonnières de 150kg de matière sèche pour remplir le coffrage. L'étalement mesuré pour la première bétonnière est de 14,5cm, et pour la deuxième bétonnière de 17cm. La mise en place du matériau a été aidée avec une raclette (Figure 27).

La teneur en eau à la mise en oeuvre du BGA_TP7 est de 10,1%, ce qui est assez remarquable au regard de ces éléments de comparaison :

- la terre à pisé brute 0-10mm livrée par Akterre a une teneur en eau de 15% et forme des mottes très collantes ; on est loin d'une consistance coulable ;
- les murets en pisé (consistance seulement humide) réalisés par Caracol au laboratoire LGCIE (INSA) ont une teneur en eau de l'ordre de 8%.

Avec une teneur en eau limitée, nous avons donc réussi à formuler un béton d'argile coulable.

Tableau 12 Formules des deux dalles coulées aux Grands Ateliers

Formulation	BGA_TP4 (dalle 1m²)	BGA_TP7 (dalle 3m²)
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	DolafluxB	HMP
% TP10 =	25	25
% filler =	10	10
% sable =	45	40
% gravier =	20	25
Etalement =	25cm	14,5cm 17cm
% eau =	**13,4**	**10,1**



Figure 26 Pré-malaxage pour bien disperser les mottes de terre.

Le séchage des dalles a été plutôt rapide du fait des courants d'air. Pour la grande dalle, une première fissure est apparue en quelques heures de séchage au grand air. Le coeur de la dalle était encore bien humide et mou, alors que la surface semblait beaucoup plus sèche. Ce gradient de teneur en eau a sans doute favorisé l'apparition des fissures. Après un séchage complet, de nombreuses fissures sont apparues.

La formulation et les conditions de séchage sont donc à revoir pour minimiser le risque de fissuration. Pour mieux cerner l'impact des différents leviers de formulation, il serait intéressant de compléter les essais préliminaires par :

- des essais de cohésion (type essai du huit) ou du fendage en traction pour évaluer la résistance en traction du matériau,
- des mesures de retrait avec une adhérence nulle au moule utilisé, pour quantifier la déformation hydrique pendant le séchage.

L'ajout de fibres végétales dans le mélange permettrait de réduire le retrait, mais d'un autre côté conduirait à une demande en eau plus importante. Il y a sans doute un compromis à trouver pour que ces fibres réduisent tout de même efficacement le risque de fissuration.



Figure 27 Photo prise pendant le coulage de la dalle de 3 m².

5.3 Bloc armé stabilisé au ciment

Un bloc de 40cm x 40cm x 60cm avec des armatures en geogrid a également été coulé pendant le festival Grains d'Isère, dans le cadre du stage de Sophie Claude à CRAterre. Le cahier des charges était un peu différent de celui de la dalle :

- possibilité de passer une aiguille vibrante à travers les mailles de la geogrid pour aider la mise en place du béton,
- nécessité d'utiliser un stabilisant pour que le bloc durcisse dans son coffrage.

Il a été choisi de stabiliser le béton avec du ciment 52,5 VICAT CEMI.

5.3.1 Essais préliminaires

Deux bétons d'argile stabilisés au ciment ont été préparés à MATEIS dans le malaxeur Euromatest Sintco, de la même manière que pour les essais préliminaires réalisés pour la dalle. Le superplastifiant choisi était le Tempo10 de Sika. Les formules sont données dans le Tableau 13.

Pour un dosage de 0,2% de superplastifiant par rapport à la masse totale de matières sèches, la demande en eau est énorme par rapport à celles des bétons non stabilisés : avec une teneur en eau de plus de 20% à la mise en oeuvre, l'étalement est seulement de 17 cm au lieu de 20 cm ! Le béton frais a une consistance assez différente du fait de l'ajout de ciment : lors de la mesure d'étalement, le matériau s'affaisse d'un seul coup au démoulage puis ne s'étale plus, alors que pour les mélanges sans ciment, l'étalement se faisait petit à petit et l'on attendait quelques minutes qu'il soit terminé

avant de faire la mesure. Il s'est avéré par la suite que le dosage en superplastifiant était bien trop faible et que la dispersion des particules fines n'était pas complète. Cela s'explique sans doute par le fait que les charges de surface des particules de ciment sont beaucoup plus importantes que celles des argiles : **il faut donc beaucoup (environ 10 fois) plus de produit dispersant pour fluidifier un béton d'argile stabilisé au ciment qu'un béton d'argile non stabilisé.**

Tableau 13 Formules des bétons B_TP8 et B_TP9.

Formulation	**B_TP8**	**B_TP9**
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	Tempo10 (0,2%)	Tempo10 (0,2%)
% TP10 =	25	25
% filler =	10	7
% ciment =	5	3
% sable =	45	45
% gravier =	15	20
% eau =	**22,2**	**21,5**
Etalement =	**17,1cm**	**16,8cm**

Quelques essais complémentaires très simples ont été faits pour comparer l'efficacité de quelques superplastifiants et dispersants sur un mélange terre – filler – ciment, et pour vérifier que ces produits n'ont pas d'effet sur la prise du ciment.

Les mélanges terre – filler – ciment ont été réalisés dans les proportions 4 : 2 : 1 en masse.Pour une même quantité d'eau ajoutée, il a été remarqué que

- les superplastifiants Lankofluid (ParexLanko), Tempo10 (Sika) et Techno7 (Sika) ont un effet fluidifiant plus important que le DolafluxB et le HMP pour un dosage de 1% par rapport aux matières sèches ;
- si l'on augmente encore le dosage jusqu'à 1,7%, la fluidification s'accentue pour les superplastifiants ;
- le Glenium27 semble moins efficace que le Lankofluid et le Techno7 ;
- la prise du ciment est retardée par le HMP mais finit par avoir lieu.

Pour réaliser le bloc armé, il a été choisi d'utiliser le superpplastifiant Tempo10 de Sika, car nous en avions en quantité disponible suffisante et qu'il s'est avéré efficace sur le mélange terre – filler – ciment, à condition d'en introduire une quantité suffisante dans le béton d'argile stabilisé.

5.3.2 Coulage du bloc

L'armature choisie par Sophie Claude est une grille géotextile TENAX 3D Grid XL en polypropylène, décrite sur la Figure 28. L'armature a été préparée en 3D en assemblant des carrés de 40cm de côté espacés de 6cm environ les uns des autres, et un cylindre de géogrille, comme sur la Figure 29. Cette armature a été placée dans le coffrage du bloc.



TENAX 3D Grid XL
Extrusion technique resulting in a polypropylene perforated sheet
Rigidité à 0,5% déformation: 900MPa

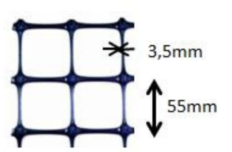


Figure 28 Grille géotextile utilisée pour réaliser l'armature du bloc stabilisé [Claude, 2012].

1. Montage du coffrage
2. Réalisation du système d'armatures 3D composé de géogrilles TENAX 3D Grid XL.
3. Réalisation du mélange : pesée des constituants dans des seaux, malaxage préalable de la terre avec le filler et le dispersant, puis ajout de ciment, sable et gravier dans la bétonnière.
4. Coulage du mélange entre les armatures avec finition à l'aiguille vibrante.
5. Décoffrage après 36h de séchage.

Figure 29 Etapes de la mise en oeuvre du bloc armé stabilisé [Claude, 2012].

Les étapes de mise en oeuvre sont décrites sur la Figure 29. La formule utilisée pour le béton d'argile stabilisé est donnée dans le Tableau 14. Une première tentative de coulage a été faite selon la formule BGA_TP5 (Tableau 14). Mais le dosage en superplastifiant n'était pas suffisant, et le béton s'est avéré difficile à mettre en oeuvre dans le coffrage à travers l'armature. Le lendemain, un deuxième coulage a été réalisé (BGA_TP6), avec un dosage en superplastifiant plus important : 1% par rapport à la masse totale des matières sèches. Cette fois le béton était suffisamment fluide et a pu être vibré à travers les mailles de l'armature avec une aiguille vibrante.

Tableau 14 Formule pour le bloc armé stabilisé

Formulation	**BGA_TP5 (bloc armé)**	**BGA_TP6 (bloc armé)**
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	Tempo10 (0,76%)	Tempo10 (1%)
% TP10 =	20	20
% filler =	10	10
% ciment =	5	5
% sable =	45	45
% gravier =	20	20
Etalement =	?	19cm
% eau =	**12,6**	**?**

Le bloc a été décoffré au bout de 36h. Il a été d'abord conservé sous un plastique de manière à assurer la prise du ciment avant le séchage. **Après 1 mois et demi de séchage, le bloc ne s'est pas fissuré.** Cela peut s'expliquer par plusieurs choses :

- le ciment a permis d'assurer une résistance à la traction suffisante avant le séchage,
- le séchage a été plus lent et donc moins violent que pour les dalles,
- le renfort par des armatures a sans doute participé à améliorer la résistance à la fissuration.

Le bloc a été caractérisé en compression au laboratoire LGCIE (INSA), sous une presse manuelle, après 1 mois et demi de séchage, dans un état encore humide à coeur. **La résistance était de 8 MPa environ**, ce qui est remarquable par rapport à la résistance du pisé qui peut atteindre jusqu'à 3 MPa pour les densités les plus élevées. On peut s'attendre à ce que la résistance du même matériau une fois complètement sec soit encore plus importante.

5.4 Conclusions

Nous avons réussi en peu de temps à mettre au point des bétons d'argile coulables avec des teneurs en eau relativement faibles : de l'ordre de 10%. Ce résultat a été obtenu grâce à un travail sur la granulométrie et sur la dispersion des argiles.

Dans le cas du béton d'argile stabilisé au ciment, le dosage en dispersant ou superplastifiant est environ 10 fois plus élevé que dans le cas d'un béton d'argile non stabilisé. Cela s'explique sans doute par la très grande charge de surface des particules de ciment, en comparaison avec celle des argiles.

Le HMP retarde la prise du ciment mais ne l'inhibe pas, s'il n'est pas surdosé.

Si le béton est trop fluide, une croûte dure se forme à la surface, due à la remontée des fines au cours du séchage. Cela semble valable quel que soit le dispersant, car dans le passé, ce phénomène a été

observé avec l'utilisation de HMP probablement surdosé. Dans notre cas, nous n'avons pas obtenu de croûte avec le HMP (dosé de manière optimale), mais nous avons subi ce phénomène avec un autre dispersant, le DolafluxB, pour des bétons très fluides.

Le DolafluxB (huminate-silicate) est le dispersant le plus efficace parmi ceux testés ici pour les bétons d'argile non stabilisés, mais nous n'avons pas eu le temps de définir le bon dosage pour éviter la formation d'une croûte.

Le risque de fissuration de ces bétons coulables n'est pas encore maîtrisé. Il faudrait poursuivre le travail de formulation pour atteindre l'objectif initialement visé : couler une dalle qui ne fissure pas au séchage.

6 Références

[Anger, 2011] Anger, R. Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. Thèse, INSA-Lyon, 2011.

[BAE, 2012] Fontaine, L., Anger, R., Doat, P. Projet Béton d'Argile Environnemental : Rapport d'avancement à mi-parcours. 2012.

[Claude, 2012] Claude, S. Etude du comportement mécanique d'une structure en pisé armé et essais sur la mise en oeuvre. Rapport de PFE, INP Phelma-Grenoble, 2012.

[Pirat, 2012] P-E. Pirat, R. Filloux. Etude de l'effet d'échelle sur le matériau terre.Rapport de Projet d'Initiation à la Recherche et au Développement, INSA-Lyon, 2012.

[VanOlphen, 1963] Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1963.

ANNEXE 5

Livrable 6 – Techniques de coagulation pour la construction en terre

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 6
Techniques de coagulation pour la construction en terre

Juin 2012

Mariette Moevus, Lucile Couvreur, Yves Jorand, Christian Olagnon







Sommaire

1 Objectifs 4
2 Dispositifs expérimentaux 4
2.1 Rhéologie de suspensions fluides 4
2.2 Etalement de mortiers 4
3 Gélification de bétons d'argile 5
3.1 Gélification par modification de la force ionique 5
3.1.1 Effet du sel sur la rhéologie et la consistance 5
3.1.2 Coagulation différée par le temps de dissolution de gros sel 7
3.1.3 Durcissement de mortiers par l'action combinée de gros sel et de fibres 8
3.2 Modification du pH par l'activité bactérienne 8
4 Conclusions 10

1 Objectifs

Ce rapport fait le bilan des essais concernant la coagulation réalisés entre le mois de mars et de juin 2012 pour évaluer différentes solutions innovantes pour la formulation d'un béton d'argile coulable. Ces essais ont été menés dans l'optique de transférer certaines pistes d'innovation issues des recherches menées au laboratoire MATEIS (INSA Lyon), à l'échelle du chantier.

Plusieurs pistes innovantes potentiellement transférables ont été envisagées pour gélifier le béton d'argile sans utiliser de liant hydraulique (chaux, ciment) :

- Par modification de la force ionique (ajout de sel)
- Par modification du pH différée dans le temps grâce à une activité bactérienne

La terre utilisée est la terre à pisé de Brézins fournie par Akterre, notée « TP10 ». Pour les essais préliminaires menés en laboratoire, cette même terre a été tamisée à 100µm. Elle sera notée « TP100 » dans ce rapport. Elle a une densité de 2,610 g/cm^3 (mesurée par pycnométrie à Hélium). D'après les analyses DRX réalisées au CTMNC [BAE, 2012], cette terre contient principalement deux types d'argile : illite et muscovite, du quartz et des composés alcalins : albite, microcline.

2 Dispositifs expérimentaux

2.1 Rhéologie de suspensions fluides

Deux viscosimètres ont été utilisés pour réaliser les mesures de rhéologie :

- Haake VT 500/501
- Kinexus Malvern

Les deux systèmes sont à cylindres rotatifs. Plus l'entrefer est grand, plus le viscosimètre peut mesurer des viscosités élevées.

Le liquide de viscosité η à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux. La vitesse de rotation Ω du stator, le cylindre interne, est imposée. Le gradient de vitesse γ' au sein du fluide, encore appelé taux de cisaillement, est calculé par l'appareil en fonction des caractéristiques géométriques des deux cylindres. La contrainte de cisaillement τ est calculée à partir de la mesure du couple nécessaire au cisaillement. On peut alors tracer le rhéogramme τ=f(γ') et étudier le comportement du matériau étudié.

Pour les suspensions de terre, le comportement rhéologique est souvent proche du modèle de Bingham, caractérisé par 2 paramètres : la viscosité plastique η_B (pente du rhéogramme) et la contrainte seuil τ_B (ordonnée à l'origine).

Dans ce rapport, plutôt que de présenter la viscosité plastique, nous présenterons la viscosité apparente à 500 s^{-1} car elle est plus parlante : η_500s^{-1} = τ / γ'. Elle est calculée comme la valeur moyenne de viscosité apparente sur un palier à la vitesse constante de 500s^{-1}. Plus la suspension est fluide, plus et η_500s^{-1} sont faibles.

2.2 Etalement de mortiers

La table à choc (Ø 25cm) est humidifiée à l'éponge. On pose un moule cônique ($Ø_{min}$ 7cm, $Ø_{max}$ 10cm, hauteur 5cm) sur la table à choc, que l'on remplit avec le mortier. On arase et on démoule délicatement. Le diamètre de la galette est mesuré avec un pied à coulisse après 15 coups qui correspondent à une hauteur de chute de 20 mm. L'étalement est défini comme la différence en cm entre le diamètre final mesuré après 15 coups et le diamètre initial (10cm). Plus le mortier est fluide, plus l'étalement est grand.

3 Gélification de bétons d'argile

Ces essais ont été réalisés avec Lucile Couvreur, stagiaire chez Caracol.

3.1 Gélification par modification de la force ionique

3.1.1 *Effet du sel sur la rhéologie et la consistance*

3.1.1.1 Protocole

- Effet du sel NaCl pour une suspension dispersée : Préparation de la suspension SD_TP13 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,3g de Darvan7S (soit 0,5% par rapport à la matière sèche), et la quantité de NaCl souhaitée (Tableau 1). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 1

% NaCl	0	0.1	0.5	1	5	10
m NaCl (g)	0	0.06g	0.3g	0.6g	3g	6g

- Effet du sel NaCl pour une suspension non dispersée : Préparation de la suspension SD_TP14 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de NaCl souhaitée (Tableau 2). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 2

% NaCl	0	0.1	1	10
m NaCl (g)	0	0.06g	0.6g	6g

- Effet du sel KCl pour une suspension non dispersée : Préparation de la suspension SD_TP15 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,3g de Darvan7S (soit 0,5% par rapport à la matière sèche) et la quantité de KCl souhaitée (Tableau 3). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 3

% KCl	0	0.1	0.5	1	5	10
m KCl (g)	0	0.06g	0.3g	0.6g	3g	6g

- Effet du KCl sur l'étalement d'un mortier : Préparation d'un liant pour le mortier M_TP15 : malaxage pendant 15 min de 800g TP100 + 300g eau dans le malaxeur planétaire CONTROLS. La préparation est séparée en 2 : la moitié pour préparer un mortier avec 70% sable – 30% terre, l'autre moitié pour des essais d'étalement sur le liant sans sable.
    - Etalement du liant à 15 coups sur la table à chocs, avec un moule cônique de prise Vicat (diamètres 7cm et 8cm, hauteur 4cm) : sans ajout, puis avec 0.5% Darvan 7S,

puis avec 1% KCl, puis 10% KCl. Les ajouts se font successivement dans le même mélange.

- Mortier : dans le malaxeur, on mélange 700g liant + 1187g sable pendant 5 min. Puis on mesure l'étalement à 15 coups avec le moule cônique normalisé (diamètres 7cm – 10cm, hauteur 5cm), sans ajout, puis avec 0.5% de Darvan 7S, puis avec 1% de KCl, puis 10% KCl. Les ajouts se font successivement dans le même mélange.

3.1.1.2 Résultats

La Figure 1 et la Figure 2 présentent l'évoluion de la contrainte seuil et de la viscosité apparente des suspensions de terre, avec ou sans dispersant, en fonction du dosage en sel. **L'ajout de sel se traduit par une augmentation de viscosité dans le cas où la suspension est préalablement dispersée. Si elle n'est pas dispersée initialement, l'effet du sel est peu marqué.**

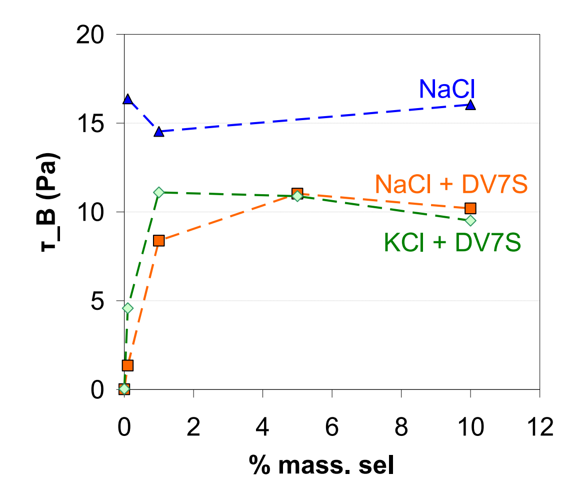


Figure 1 Contrainte seuil des suspensions SD_TP13, SD_TP14 et SD_TP15 en fonction du dosage en sel (NaCl ou KCl)

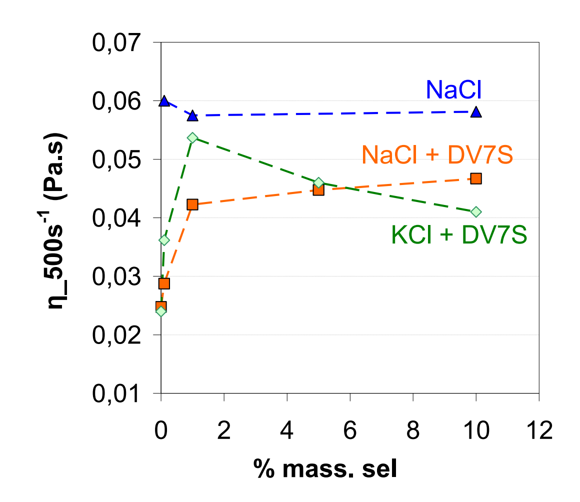


Figure 2 Visocsité apparente des suspensions SD_TP13, SD_TP14 et SD_TP15 en fonction du dosage en sel (NaCl ou KCl)

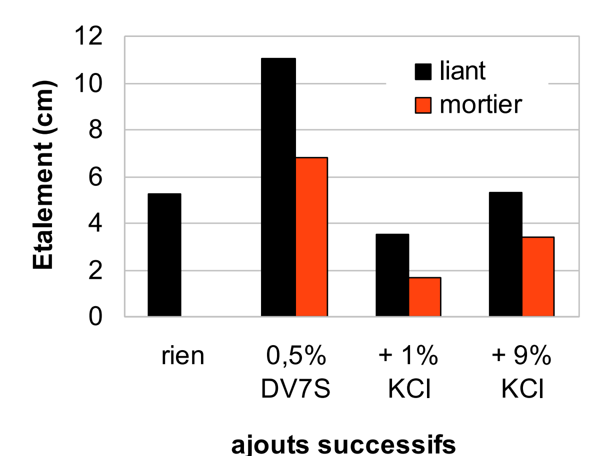


Figure 3 Etalement du mortier M_TP15 et de son liant pour différents ajouts : 0,5% de dispersant, 1% de KCl et 10% KCl.

Avec le KCl il y a un maximum de viscosité autour de 1% de KCl, puis la viscosité diminue. La viscosité maximale atteinte avec le KCl est légèrement supérieure à celle atteinte avec le NaCl, mais on s'attendait à voir une différence de comportement plus marquée avec l'utilisation du KCl par rapport au NaCl : l'ion K+ en tant qu'ion « brisant » devrait avoir plus de facilité que l'ion « structurant » Na+ à se fixer sur les feuillets d'argile [Anger, 2011]. **Finalement le NaCl donne un résultat plus robuste que le KCl, car moins sensible à la teneur ajoutée au mélange.**

Les mesures d'étalement réalisées sur le liant et sur le mortier M_TP15 sont présentées sur la Figure 3. Elles sont cohérentes avec les mesures rhéologiques précédentes : avec 1% KCl la fluidité su mortier et du liant est fortement diminuée ; si on rajoute encore du KCl, le mortier et le liant se fluidifient de nouveau.

Ces résultats montrent que le sel a une action gélifiante sur les mortiers de terre préalablement dispersés. **Pour pouvoir utiliser cet effet gélifiant dans un béton d'argile coulable, il faut pouvoir décaler la gélification dans le temps**, pour que le béton soit d'abord fluide pendant le coulage, puis qu'il se fige une fois dans le coffrage. Une solution envisagée est celle d'utiliser le temps nécessaire pour que des cristaux de gros sel passent se dissolvent dans le mortier.

3.1.2 Coagulation différée par le temps de dissolution de gros sel

3.1.2.1 Protocole

- Mortier témoin avec du sel fin (dissolution ~immédiate) : Préparation dun liant pour le mortier M_TP18 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. Le mortier est séparé en 2. L'étalement est mesuré à 15 coups sans dispersant, puis avec dispersant, puis avec du sel de cuisine fin (NaCl).

- Mortier avec du gros sel (dissolution plus lente) : Préparation dun liant pour le mortier M_TP19 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. L'étalement est mesuré à 15 coups sans ajout, puis avec dispersant, puis avec 1% (par rapport à la masse de TP100) de gros sel de cuisine tamisé > 1,6mm. La mesure d'étalement est faite immédiatement après l'ajout de gros sel, puis après 15 min de repos dans le moule, puis après un dernier malaxage du mortier pour bien homogénéiser le mélange.

3.1.2.2 Résultats

La Figure 4 montre l'évolution de l'étalement du mortier M_TP18 pour différents dosages de sel fin. **Une faible quantité (0,5% par rapport à la masse de TP100) de sel fin suffit à faire chuter l'étalement**, qui reste ensuite constant avec la quantité de sel.

La Figure 5 montre les valeurs d'étalement mesurées sur le mortier M_TP19. **L'ajout de gros sel fait bien chuter l'étalement du mortier de manière progressive :** il passe de 9,5 à 7,7cm immédiatement après l'ajout de gros sel dans le mortier, puis à 3,7cm après 15 min de repos. Après une dernière homogénéisation du mortier dans le malaxeur, on obtient le même étalement que celui obtenu avec 1% de sel fin pour M_TP18 : 2,3cm.

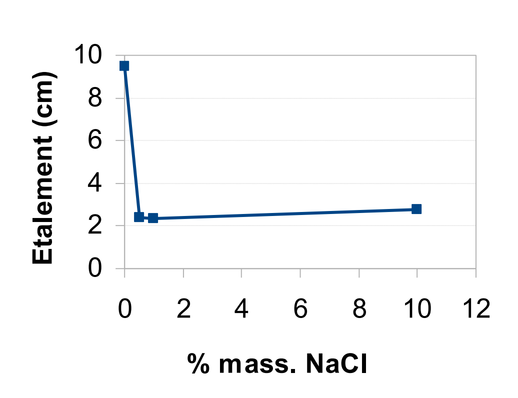


Figure 4 Etalement du mortier M_TP18 en fonction du dosage en sel fin de cuisine.

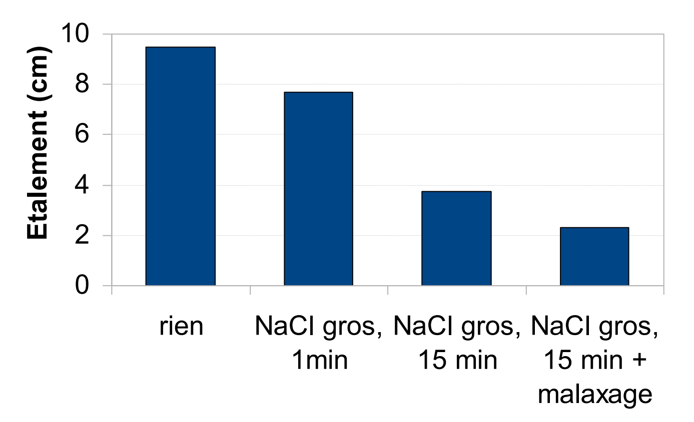


Figure 5 Etalement du mortier M_TP19 contenant 1% de gros sel après 1min puis 15min de repos puis malaxage final pour homogénéisation.

3.1.3 Durcissement de mortiers par l'action combinée de gros sel et de fibres

Les résultats précédents sont encourageants. Des essais complémentaires ont donc été effectués par l'entreprise Caracol pour évaluer la faisabilité d'un durcissement sans liant hydraulique, provoqué uniquement par l'action combinée de la dissolution de gros sel (→ coagulation des argiles) et de l'absorption d'eau par des fibres de chanvre (→ diminution de la teneur en eau dans le liant argileux + maintien mécanique)

3.1.3.1 Protocole

Des mortiers ont été préparés à partir de terre à pisé non tamisée, de sable 0-4mm et d'un superplastifiant (Tillman). Des mesures d'étalement ont été faites sur le mortier sans ajout, puis sur le mortier mis en place dans le moule cônique par couches successives entre lesquelles ont été saupoudrés du gros sel de cuisine et des fibres de chènevotte. L'étalement a été mesuré sur une planche de bois bakélisée à laquelle on applique 5 chutes de 5cm, immédiatement après le remplissage du moule, puis après environ 20 min de remplissage du moule. Ces essais ont permis de confirmer l'effet différé du sel et des fibres sur la gélification du mortier.

Des cubes de 10 cm ont été fabriqués avec un mortier similaire contenant un superplastifiant (Tillman), à consistance fixe (mortier vibrable) :

- témoin sans sel ni fibres
- avec fibres saupoudrées entre les couches
- avec gros sel et fibres saupoudrés entre les couches

3.1.3.2 Résultats

Les cubes avec fibres et sel ont pu être démoulés au bout de 5 jours alors que les cubes témoin n'étaient pas encore démoulables. Cependant les éprouvettes, bien que démoulables, étaient encore faibles mécaniquement parlant. Il a été conclu **que le gain de cohésion apporté par le sel et les fibres n'est pas suffisant pour qu'un béton d'argile réalisé avec cette technique soit décoffrable après quelques jours.**

3.2 Modification du pH par l'activité bactérienne

La terre naturelle contient des bactéries. Si l'on active leur développement il est possible de modifier le pH de la terre. Pour faciliter le développement bactérien, il faut introduire de l'eau et des nutriments dans la terre.

Nous avons suivi l'évolution du pH et du comportement rhéologique de 3 suspensions de terre à 60% de matière sèche : une suspension témoin, une suspension avec du sucre comme nutriment pour les bactéries déjà présentes, et une suspension avec du glucose (sucre de cuisine) et du yaourt, le yaourt étant utilisé ici comme un apport de bactéries supplémentaires.

3.2.1.1 Protocole

Préparation de 3 suspensions avec mélangeurs Heidolph à pale téflon, vitesse de rotation lente :

- SD_TP16 : 450g TP100 + 300g eau (témoin),
- SD_TP17 : 450g TP100 + 300g eau + 20g sucre,
- SD_TP18 : 450g TP100 + 300g eau + 20g yaourt + 20g sucre.

Suivi du pH, du taux de matière sèche et du comportement rhéologique pendant 12 jours.

3.2.1.2 Résultats

L'évolution du pH des 3 suspensions est présentée sur la Figure 6. Le pH des 2 suspensions contenant du sucre diminue, alors que celui de la suspension témoin reste constant. **Cela montre que le développement bactérien a bien eu lieu pour les 2 suspensions contenant du sucre, et que la terre contenait initialement des bactéries. Le développement bactérien se traduit ici par une acidification.** Pour la suspension SD_TP17 avec sucre seulement, le pH a diminué de 2 points au bout de 12 jours ; pour la suspension SD_TP18 avec sucre et yaourt, le pH a diminué de presque 3 points dans le même temps.

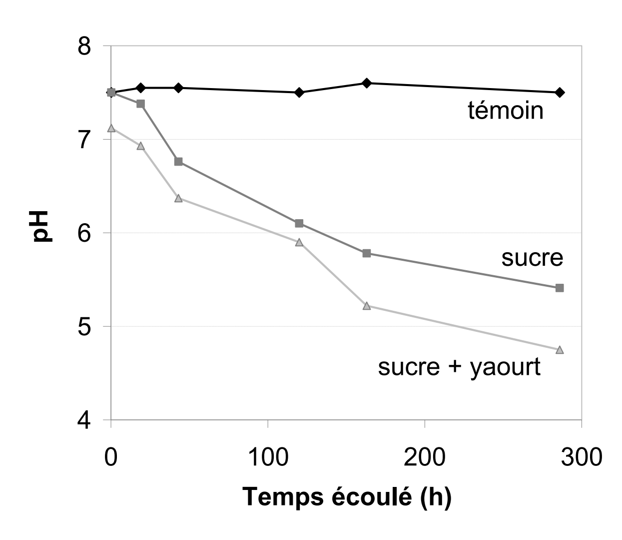


Figure 6 Evolution du pH en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

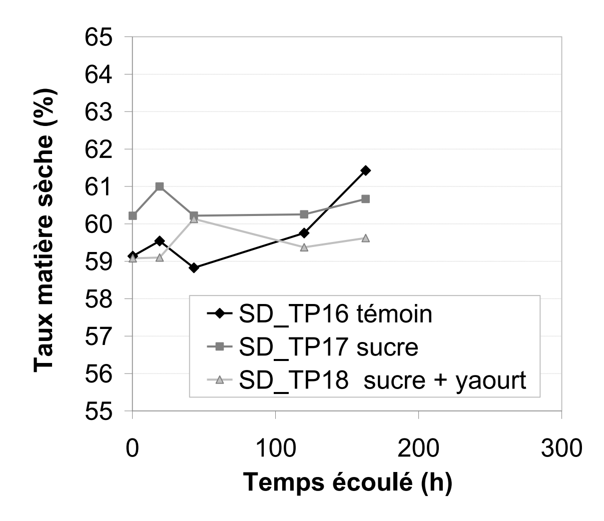


Figure 7 Evolution du taux de matière sèche en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

D'après la Figure 7, le taux de matière sèche n'a quasiment pas évolué dans le temps (si l'on tient compte des incertitudes liées au prélèvement), sauf pour la suspension témoin SD_TP16 : la dernière mesure effectuée à 163h montre que la suspension avait perdu de l'eau : le taux de matière sèche est passé de 59,3%, moyenne des 4 premières mesures, à 61,5% au bout de 163h. La dernière caractérisation rhéologique effectuée sur cette suspension témoin est donc influencée par ce taux de matière sèche significativement plus élevé, ce qui se traduit par une surestimation de la contrainte seuil et de la viscosité apparente.

La Figure 8 montre que l'acidification due au développement bactérien conduit à une diminution de la contrainte seuil, par rapport à la suspension témoin. D'après la Figure 9, la viscosité apparente est moins clairement affectée pendant les premiers jours, mais l'écart se creuse après 120h entre les suspensions SD_TP17 (sucre) et SD_TP18 (sucre + yaourt), cette dernière ayant une viscosité nettement plus faible.

Ces résultats montrent qu'il n'y a donc pas de gélification, mais plutôt une fluidification des suspensions, ce qui est cohérent avec la cartographie pH – NaCl pour la terre à pisé, présentée dans la thèse de Romain Anger : il y a peu d'écart de consistance entre le pH 7 et le pH 5, sans ajout de sel [Anger, 2011]. Une modification de pH plus importante pourrait être obtenue avec plus de sucre, et si cette acidification se produit à partir d'un pH initial de 9, on devrait observer une gélification de la suspension.

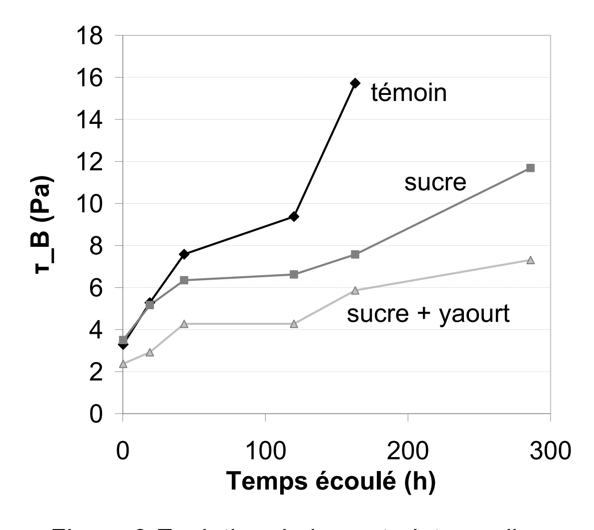


Figure 8 Evolution de la contrainte seuil en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18

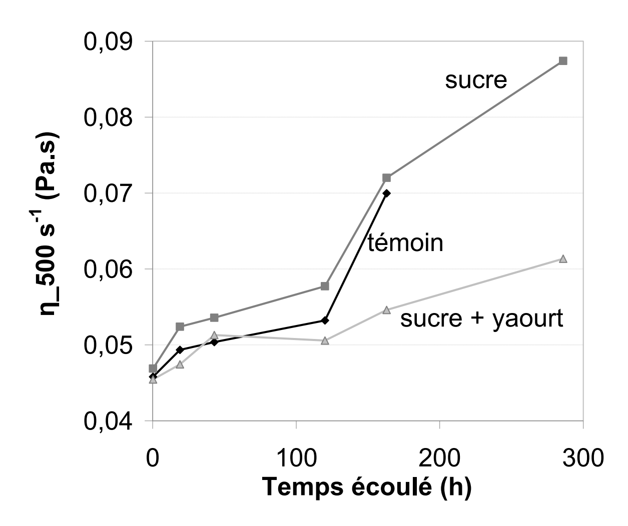


Figure 9 Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence que des bactéries sont déjà bien présentes dans la terre et qu'il suffit de leur apporter du glucose pour activer leur développement. En se développant, ces bactéries provoquent une acidification. **Dans le cas de la terre à pisé utilisée à pH naturel, le décalage de pH obtenu ne permet pas d'obtenir une gélification de la terre**.

4 Conclusions

L'ajout de sel se traduit par une augmentation de viscosité dans le cas où la suspension est préalablement dispersée. Si elle n'est pas dispersée initialement, l'effet du sel est peu marqué.
Finalement le NaCl donne un résultat plus robuste que le KCl, car moins sensible à la teneur ajoutée au mélange.
Pour pouvoir utiliser cet effet gélifiant dans un béton d'argile coulable, il faut pouvoir décaler la gélification dans le temps.
L'ajout de gros sel fait bien chuter l'étalement du mortier de manière progressive
le gain de cohésion apporté par le sel et les fibres n'est pas suffisant pour qu'un béton d'argile réalisé avec cette technique soit décoffrable après quelques jours.
Ces expériences ont permis de mettre en évidence que des bactéries sont déjà bien présentes dans la terre et qu'il suffit de leur apporter du glucose pour activer leur développement. En se développant, ces bactéries provoquent une acidification. Dans le cas de la terre à pisé utilisée à pH naturel, le décalage de pH obtenu ne permet pas d'obtenir une gélification de la terre.

ANNEXE 6

Livrable 7 – Elaboration de nouveaux liants argile / biopolymères

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier / Christian Crémona



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 7

Nano-composites argiles / biopolymères : de nouveaux liants pour la construction

Juin 2012



Mariette Moevus

Laboratoire MATEIS – INSA de Lyon
7 av. Jean Capelle
Bât. Blaise Pascal, 5ème étage
69621 Villeurbanne Cedex

Contenu

1 Introduction ... 3
2 Matériaux ... 4
2.1 Deux terres naturelles tamisées à 100µm ... 4
2.2 Deux squelettes granulaires ... 4
2.3 Dispersants des argiles ... 4
2.3.1 Hexamétaphosphate de sodium ... 5
2.3.2 Acide polyacrylique de sodium ... 5
2.4 Deux biopolymères : caroube et gomme de guar ... 5
2.4.1 La famille des galactomannanes ... 5
2.4.2 La caroube ... 6
2.4.3 La gomme de guar ... 6
3 Hydratation des galactomannanes ... 7
3.1 Caroube ... 7
3.1.1 Protocole ... 7
3.1.2 Résultats ... 7
3.2 Gomme de guar ... 8
3.2.1 Protocole ... 8
3.2.2 Résultats ... 8
3.3 Conclusions ... 9
4 Suspensions argile / biopolymère ... 10
4.1 Rhéologie de suspensions faiblement concentrées ... 10
4.1.1 Effet du temps de malaxage sur une suspension de terre rouge ... 10
4.1.2 Protocole choisi pour la préparation des suspensions ... 11
4.1.3 Fraction volumique critique d'une suspension de terre rouge sans ajout ... 11
4.1.4 Effet de la dispersion ... 12
4.1.5 Effet de l'ajout de gélifiant ... 13
4.1.6 Conclusions sur la rhéologie des suspensions faiblement concentrées ... 14
4.2 Demande en eau des suspensions concentrées ... 15
4.2.1 Protocole ... 15
4.2.2 Effets de l'ajout de dispersant et de gélifiant ... 15
4.2.3 Conclusions sur la demande en eau des suspensions concentrées ... 16
5 Composites argile / biopolymère ... 17
5.1 Liants (ou mortiers fins) ... 17
5.1.1 Matériaux et mise en oeuvre ... 17
5.1.2 Méthodes de caractérisation ... 19
5.1.3 Influence du taux de gomme de guar ... 20
5.1.4 Influence du protocole de mise en oeuvre ... 22
5.2 Mortiers ... 23
5.2.1 Matériaux et mise en oeuvre ... 23
5.2.2 Caractérisations ... 24
5.2.3 Demande en eau et densité sèche ... 25
5.2.4 Comportement en compression uniaxiale ... 25
5.2.5 Cinétique de séchage ... 26
5.2.6 Cinétique de durcissement ... 27
5.2.7 Bilan des propriétés finales ... 27
6 Conclusions et perspectives ... 29
7 Bibliographie ... 30
1 Matériel ... 31
1.1 Viscosimètres ... 31
1.2 Table à chocs ... 31
2 Rhéogrammes des liants élaborés à consistance fixe ... 32
3 Comportement mécanique en compression uniaxiale des mortiers ... 33

1 Introduction

Si l’ajout de macromolécules pour améliorer la cohésion du matériau terre est relativement courant, peu d’attention a été portée jusqu’à aujourd’hui sur la qualité des composites obtenus. L’étude vise à améliorer les caractéristiques mécaniques du liant argiles / biopolymères par la qualité de la dispersion des argiles et du polymère en vue de l’élaboration d’un micro-composite, voire nano-composite. Afin de limiter les essais, l’étude est centrée sur deux adjuvants organiques naturels connus sur le terrain pour donner d’excellents résultats : la caroube et la gomme de guar, tous deux de la famille des galactomannanes.

Une première partie concerne l’étude rhéologique de suspensions contenant des argiles et de biopolymères. Elle vise à déterminer quelles sont les conditions optimales de mise en solution des biopolymères étudiés, et quelles sont les teneurs optimales de produit à utiliser pour la mise en oeuvre de composites terre / biopolymères : teneur en dispersant pour les argiles, teneur en biopolymère.

Une deuxième partie concerne la mise en oeuvre et la caractérisation mécanique de composites terre / biopolymère. Deux échelles de matériau ont été choisies : l’échelle du « liant » (ou mortier fin, particules <100µm), et l’échelle du mortier (particules < 2mm). On cherchera ici à mettre en évidence l’intérêt d’utiliser de tels biopolymères dans la construction en terre, en se focalisant sur les propriétés mécaniques. Il a été choisi de travailler à consistance fixe pour se rapprocher des conditions de terrain : on a besoin sur un chantier d’ajuster la teneur en eau des matériaux utilisés pour que leur consistance soit adaptée à la technique de mise en oeuvre utilisée.

2 Matériaux

2.1 Deux terres naturelles tamisées à 100µm

Deux terres naturelles ont été sélectionnées pour cette étude :

- La terre rouge de Royans tamisée à 100µm, fournie par Akterre, de densité 2,659 g/cm^3 (mesurée par pycnométrie à Helium) ; d'après les analyses DRX réalisées au CTMNC, cette terre contient principalement de la kaolinite, un oxyde de fer : la goethite, et du quartz.

- La terre à pisé de Brézins tamisée à 100µm, fournie par Akterre, de densité 2,610 g/cm^3 (mesurée par pycnométrie à Helium) ; d'après les analyses DRX réalisées au CTMNC, cette terre contient principalement deux types d'argile : illite et muscovite, du quartz et des composés alcalins : albite, microcline.

2.2 Deux squelettes granulaires

Pour l'élaboration de liants et de mortiers, il est nécessaire d'ajouter un squelette granulaire à ces terres tamisées. Nous avons choisi d'utiliser les mêmes squelettes granulaires pour les deux terres, de manière à nous affranchir de la variabilité des formes, natures et tailles de grains naturellement présents dans la terre de Brézins et la terre de Royans.

Pour l'élaboration de liants (mortiers fins), nous avons utilisé des silts Millisil E6 fournis par Sidelco. La fiche technique donnée par le fournisseur mentionne une densité de 2,65 g/cm^3. Le principal constituant à 99,9% est la silice.

Pour l'élaboration des mortiers, nous avons utilisé du sable siliceux 0-2mm EN196-1. Sa densité a été mesurée par pycnométrie à Helium : 2,642 g/cm^3.

Les courbes granulométriques cont représentées sur la Figure 1.

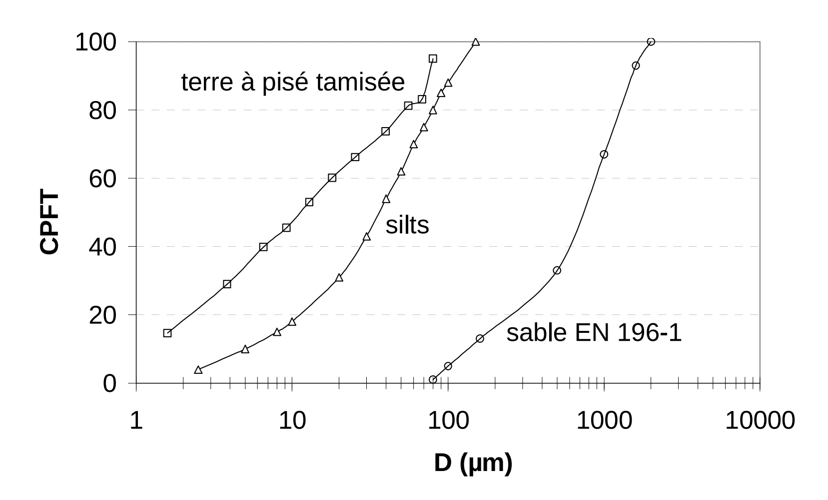


Figure 1 Courbes granulométriques des matières premières utilisées.

2.3 Dispersants des argiles

Dans cette étude, deux dispersants des argiles ont été choisis pour leurs modes d'action différents : l'hexamétaphosphate de sodium et l'acide polyacrylique.

2.3.1 Hexamétaphosphate de sodium

L'hexamétaphosphate de sodium (HMP, formule $(NaPO_3)_6$) fonctionne par complexation : les molécules de HMP s'adsorbent comme des anions sur les particules d'argile. Dans le cas de la kaolinite par exemple, elles interagissent avec les atomes d'aluminium exposés, formant un anion complexé. Les charges négatives des particules sont donc augmentées, donc la répulsion électrostatique augmente.

D'autres mécanismes contribuent également à la dispersion par le HMP [Andreola2004] : d'abord, les molécules de HMP forment des complexes avec des cations flocculants présents en solution, ce qui permet de neutraliser leur effet flocculant ; ensuite, les cations des feuillets d'argile sont substitués par des ions Na+, ce qui crée des charges négatives permanentes.

2.3.2 Acide polyacrylique de sodium

L'acide polyacrylique de sodium (PAA) est un dispersant électrostérique : il est constitué de chaînes polymères et fonctionne à la fois par répulsion stérique (qui résulte de l'encombrement des chaînes) et par répulsion électrostatique. En effet, en solution, le groupe (ONa) est dissocié (Na+ en solution) et le PAA est alors chargé négativement. On parle de polyélectrolyte anionique.

Le PAA s'adsorbe sur les sites de l'aluminium des particules d'argile, par des liaisons hydrogènes à pH faible, et par des complexations des groupes acides carboxyliques dissociées sur les sites Al3+ à pH élevé [Zaman2004]. La répulsion est à la fois électrostatique et stérique.

PAA 2100 Na fourni par la société Aldrich Chemistry (référence 81130).

Figure 2 Formule chimique de l'hexamétaphosphate de sodium, HMP-Na

Figure 3 Formule chimique de l'acide polyacrylique, PAA

2.4 Deux biopolymères : caroube et gomme de guar

2.4.1 La famille des galactomannanes

Les galactomannanes sont des biopolymères de la famille des polysaccharides, extraits de graines de légumineuses. La gomme de fenugrec, la gomme de guar, la gomme de caroube, la gomme de tara sont les galactomannanes les plus courants. Généralement commercialisés sous forme de poudre, ils sont principalement utilisés dans l'industrie alimentaire comme stabilisants et épaississants. Ce sont des polymères linéaires composés d'une chaine de monomères de mannose ((1,4)-beta-D-mannopyranose). Des unités de galactose sont branchées à cette chaîne par des liaisons entre le premier carbone d'un mannose et le sixième carbone d'un galactose [Smidsrod2008].

Chaque famille de galactomannane se différencie par son ratio Mannoses/Galactoses : ce ratio est environ égal à 1 pour le fenugrec, 2 pour la gomme de guar, 3 pour la gomme de tara, et 4 pour la caroube. Le nombre de résidus galactoses présents dans la macromolécule ainsi que leur disposition le long de la chaîne de mannoses déterminent la force des interactions intra et intermoléculaires des galactomannanes. Ainsi, les chaines fortement ramifiées (contenant beaucoup de galactoses) interagissent préférentiellement avec l'eau alors que les chaines peu ramifiées (contenant peu de

galactoses) interagissent entre elles ou avec d'autres biopolymères par le biais des zones lisses (établissement des liaisons hydrogène entre ces zones) [Dakia2010].

La caroube et la gomme de guar utilisées dans cette étude sont fournies par la société Kalys. Ils correspondent aux additifs alimentaires E410 (caroube) et E412 (gomme de guar).

La détermination de la masse molaire sur ce polysaccharides est très délicate et n'a pas pu être caractérisée au laboratoire MATEIS. Le fournisseur ne donne aucune information sur ce point. Dans la littérature on peut trouver des valeurs de masses molaires pour la gomme de guar et la caroube à l'état natif ; nous nous contenterons de ces valeurs indicatives.

En ce qui concerne la caroube, Pollard et coll. ont mesuré les masses molaires et le ratio Mannoses/Galactoses de la fraction de caroube soluble à 5℃, et de la fraction soluble à plus de 65℃ [Pollard2007] : la masse molaire varie entre 1,05^{E}6 g/mol et 1,15^{E}6 g/mol, et le ratio entre 0,2 et 0,6. Les auteurs mettent ici en évidence que la distribution de composition de la caroube à l'état natif beaucoup plus large que la gomme de guar. Un autre auteur mesure une masse molaire de 2,08^{E}6 g/mol pour la caroube [Wu2009].

En ce qui concerne la gomme de guar, il s'agit d'un produit beaucoup plus disponible dans l'industrie chimique, souvent modifié par différents procédés. Il est notamment très facile de casser les chaînes de galactomannanes pour obtenir des fractions de différentes masses molaires. D'après [Wu2009], la gomme de guar à l'état natif a une masse molaire supérieure à celle de la caroube : Mv_guar = 2,91^{E}6 g/mol. Dans une autre publication, l'auteur s'est fourni chez Rhodia plusieurs gammes de masses molaires. Il est probable que la gamme de plus grande masse molaire, 2,82^{E}6 g/mol, corresponde à une gomme de guar à l'état natif.

On retiendra que ces deux biopolymères ont des chaînes très longues, ce qui explique sans doute leur fort pouvoir gélifiant.

2.4.2 La caroube

La caroube est extraite de l'endosperme broyé des graines de souches naturelles du Caroubier Ceratonia siliqua. Le caroubier est un arbre dioïque de la famille des fabacées, originaire des régions méditerranéennes (îles Canaries, Afrique du Nord, Proche-Orient, Europe méridionale). Cette essence thermophile a été largement répandue par la culture et se plaît sur des pentes arides. Les fruits, appelées « caroubes », sont des gousses pendantes de dix à trente centimètres de long sur un et demi à trois centimètres de largeur, d'abord vertes, elles deviennent brun foncé à maturité, en juillet de l'année suivante.
La caroube 200 fournie par Kalys est composée à plus de 78% de galactomannane, elle contient moins de 7% de protéines et moins de 2% de matières insolubles.

2.4.3 La gomme de guar

La gomme de guar est extraite de la graine de la légumineuse Cyamopsis tetragonoloba, où elle sert de réserve d'aliments et d'eau. La gomme de guar est composé principalement de galactomannane, une fibre végétale soluble et acalorique.
La gomme de guar 3500 fournie par Kalys est composée à 80-85% de galactomannane, elle contient moins de 5,5% de protéines et moins de 7% de matières insolubles.

3 Hydratation des galactomannanes

Pour les polymères, il n'est pas adapté de parler de « dissolution » puisque les chaînes moléculaires ne se dissocient pas dans l'eau comme le font les sels. On préfère parler d'hydratation des chaînes : un polymère mal hydraté mis en solution est en configuration de pelotte statistique, replié sur lui-même. S'il a une forte affinité avec l'eau, les chaînes vont s'hydrater et se déployer dans la solution.

Dans la mise en oeuvre de composites argiles / biopolymères, il semble primordial d'introduire le biopolymère sous une forme hydratée pour favoriser l'interaction de ces chaînes avec les argiles. Cette première partie expérimentale a pour objectif de comparer plusieurs protocoles pour préparer des solutions de caroube et de gomme de guar. Nous cherchons à obtenir la viscosité maximale pour une concentration donnée de biopolymère, car c'est un bon indicateur de l'état d'hydratation des chaînes [Wu2009], [Ma2006].

3.1 Caroube

3.1.1 Protocole

Des solutions de caroube à 0,3g/L sont préparées selon différents protocoles : la farine de caroube est saupoudrée dans un bécher contenant 100mL d'eau à la température souhaitée (25℃, 70℃ ou 85℃) et laissée sous agitation magnétique pendant la durée souhaitée. Le bécher est couvert pour éviter l'évaporation de l'eau. Les différents protocoles comparés sont :

- 25℃, agitation 30 min et 24h
- 70℃, agitation 10 min (protocole utilisé par [Ach ard]) ; la solution est laissée sous agitation pendant son refroidissement
- 85℃, agitation 1h (dissolution optimale d'après [Wu2009]) ; la solution est laissée sous agitation pendant son refroidissement

Pour la solution agitée pendant 24h, le développement de bactéries peut conduire à une dégradation du polymère en solution. Pour vérifier l'effet éventuel des bactéries sur la viscosité, une solution supplémentaire a été préparée avec de l'azoture de sodium, NaN3, un bactéricide.

Les solutions sont ensuite laissées pendant 24h sans agitation pour une décantation des molécules insolubles. La mesure de viscosité est faite sur un prélèvement du liquide surnageant. Pour les solutions préparées à 70℃ et 85℃, des mesures de viscosité ont également été faites sur des filtrats non décantés à travers des tamis de 100µm, 80µm et 63µm.

Les mesures de viscosité sont réalisées avec le viscosimètre Haake VT 500/501 équipé de l'appareillage NV (entrefer = 0,35mm), selon le protocole suivant :

- γ' = 0 à 1000 s-1 en 1 min
- palier à γ' = 1000 s-1 pendant 3 min
- γ' = 1000 à 0 s-1 en 1 min

3.1.2 Résultats

Sur la Figure 4, la comparaison des viscosités obtenues à partir de différentes méthodes de prélèvement (décantation ou filtration sur différents tamis) montre que ces techniques n'ont pas d'influence notable sur les mesures.

La Figure 5 montre que la meilleure dissolution est obtenue à 85℃. La température est le facteur le plus important, alors que la durée d'agitation ne semble pas avoir d'influence significative : la suspension avec bactéricide agitée à 25℃ garde une viscosité constante en 24h. L'augmentation de viscosité observée sans bactéricide à 25℃ au bout de 24h est dans doute liée à un développement bactérien et une dégradation des chaînes de galactomannanes en solution.

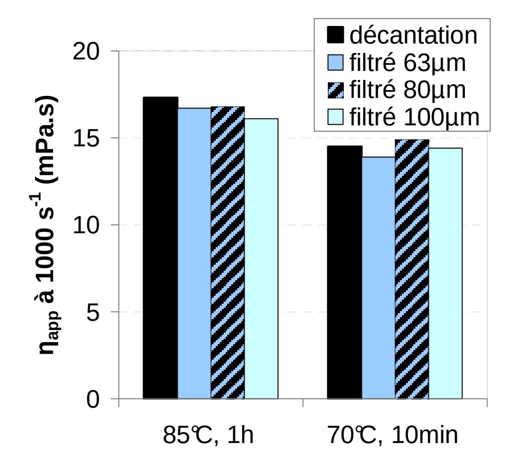


Figure 4 Effet du mode de prélèvement de solution de caroube sur la mesure de viscosité

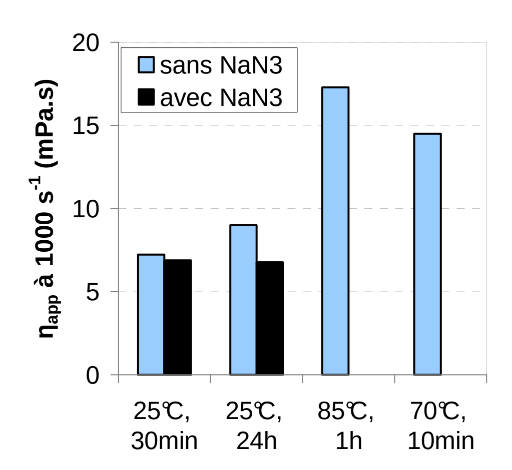


Figure 5 Effet du protocole de dissolution choisi sur la viscosité de la solution de caroube

3.2 Gomme de guar

3.2.1 Protocole

Des solutions de gomme de guar à 5g/L sont préparées selon différents protocoles : la gomme de guar est saupoudrée dans un bécher contenant 100mL d'eau à la température souhaitée (25℃ ou 80℃) et laissée sous agitation magnétique pendant la durée souhaitée. Le bécher est couvert pour éviter l'évaporation de l'eau. Les différents protocoles comparés sont :

- 25℃, agitation 2h, 4h30 et 24h
- 80℃, agitation 1h ; la solution est laissée sous agitation pendant son refroidissement.

Les mesures sont réalisées avec le viscosimètre Haake VT 500/501 équipé de l'appareillage NV (entrefer = 0,35mm), selon le protocole suivant :

- γ' = 0 à 1000 s-1 en 1 min
- palier à γ' = 1000 s-1 pendant 30 sec
- γ' = 1000 à 0 s-1 en 1 min

3.2.2 Résultats

Contrairement au cas de la caroube, la durée d'agitation a une influence notable sur la dissolution de la gomme de guar à 25℃ : la viscosité de la solution augmente significativement quand la durée d'agitation passe de 2h à 4h30 puis 24h. La Figure 6 montre que les viscosités sont les plus élevées lorsque la gomme de guar est agitée 24h à 25℃ ou 1 h à 80℃, ces deux protocoles semblent donc être les plus efficaces.

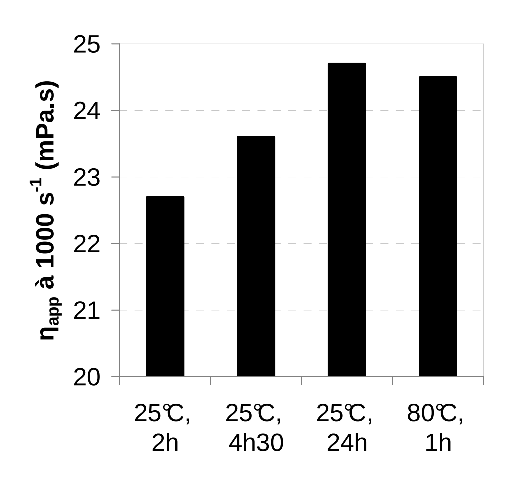


Figure 6 Effet du protocole de dissolution choisi sur la viscosité de la solution de gomme de guar.

3.3 Conclusions

Les solutions de biopolymère seront dans la suite de l'étude préparées selon les protocoles suivants, sauf exceptions explicitées dans le rapport :

- Caroube : 85℃, 1h puis agitation pendant le refro idissement
- Guar : 25℃, 24h.

4 Suspensions argile / biopolymère

Cette partie porte dans un premier temps sur l'effet d'un biopolymère gélifiant, la caroube, sur le comportement rhéologique de suspensions de terre rouge tamisée à 100µm. Puis dans un deuxième temps, les observations rhéologiques seront mises en regard avec l'effet du gélifiant sur la demande en eau que l'on peut mesurer sur des suspensions concentrées de terre. Cette demande en eau est la conséquence pratique directe de la modification rhéologique induite par le gélifiant. C'est un paramètre clé pour la mise en oeuvre des composites argile.biopolymère qui seront caractérisés dans la partie suivante.

4.1 Rhéologie de suspensions faiblement concentrées

On appelle ici « suspension faiblement concentrée » une suspension de particules < 100µm suffisamment fluide pour pouvoir être caractérisée par une viscosité et un seuil d'écoulement, mais pas trop fluide pour rester dans un domaine de consistance où l'ajout de produits dispersants et gélifiant aura un impact facilement mesurable avec le viscosimètre Haake VT 500/501. Concrètement cela se traduit par une certaine gamme de fraction volumique de particules.

4.1.1 Effet du temps de malaxage sur une suspension de terre rouge

Une première série de mesures a été faite sur une suspension de terre rouge sans ajout pour déterminer quelle est l'influence du temps de malaxage de la suspension sur sa viscosité. Cela nous a permis de définir pour la suite de l'étude un protocole de préparation des suspensions qui garantit un état initial reproductible de la suspension.

4.1.1.1 Protocole

Deux suspensions de terre rouge tamisée à 100µm ont été préparées à une semaine d'intervalle, avec une fraction volumique de 27,3% de matière sèche (50% massique) : la terre est saupoudrée peu à peu dans un bécher contenant l'eau mise sous agitation sur le mélangeur à pale Rayneri. La vitesse de la pale est réglée de manière à ce qu'un vortex se forme dans le bécher, et que la suspension soit agitée sur toute sa hauteur : on contrôle visuellement que les particules sont en mouvement sur toute la hauteur du bécher.

Des mesures de viscosité de ces suspensions ont été faites à différentes échéances, sur le viscosimètre Haake VT 500/501 équipé de l'appareillage MV2 (entrefer = 2,6mm), avec le protocole suivant :

- $\gamma' = 0$ à $500\ s^{-1}$ en 1 min
- palier à $\gamma' = 500\ s^{-1}$ pendant 3 min
- $\gamma' = 500$ à $0\ s^{-1}$ en 1 min

4.1.1.2 Résultats

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 7. Il est remarquable de constater que les deux séries de mesure sont parfaitement cohérentes, ce qui montre que le protocole de préparation utilisé est bien reproductible. La viscosité évolue fortement dans les 12 premières heures de maxage, puis se stabilise peu à peu. L'allure de cette courbe et notamment le temps nécessaire à la stabilisation de la viscosité dépendent très certainement de l'énergie de malaxage. Malheureusement nous n'avons pas de moyen de mesurer la vitesse de rotation de la pale ni le couple sur le mélangeur, et donc de quantifier l'énergie de malaxage.

Au vu de l'évolution de la viscosité en fonction du temps de malaxage, **les suspensions pour la suite de l'étude seront systématiquement préparées 24h à l'avance,** de manière à ce que la viscosité de la suspension soit un minimum stabilisée, et donc peu sensible à de faibles variations de la durée et de l'énergie de malaxage.

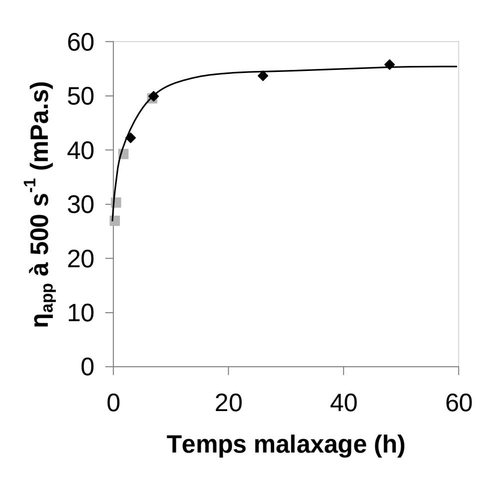


Figure 7 Effet du temps de malaxage sur la viscosité de suspensions de terre rouge (Φ=27,3%).

4.1.2 Protocole choisi pour la préparation des suspensions

Pour gagner du temps, il a été choisi par la suite de préparer les suspensions par agitation magnétique plutôt qu'en utilisant le mélangeur à pale : cela permet de préparer plusieurs suspensions simultanément. L'énergie de malaxage de l'agitation magnétique est sans doute plus faible que celle mise en jeu avec le mélangeur à pale, donc le temps nécessaire à la stabilisation de la viscosité est sans doute plus long. Mais nous faisons l'hypothèse que 24h suffisent à garantir un état reproductible d'une préparation à l'autre par agitation magnétique.

Pour chaque suspension, la terre rouge (tamisée à 100µm) est introduite peu à peu dans un bécher contenant de l'eau distillée sous agitation magnétique. La suspension est agitée pendant 24h. Les ajouts éventuels (dispersant, gélifiant) sont introduits dans la suspension de terre après ces 24h d'agitation. Dans le cas de l'ajout de caroube, une solution de caroube à 2,5g/L est préparée à l'avance à 85℃, agitée pendant une heure, puis refroidie à température ambiante. On prélève la quantité de solution voulue pour atteindre le taux massique de caroube visé par rapport à la masse de terre. Le surplus d'eau ajouté à la suspension de terre est pris en compte dès le départ de manière à obtenir la fraction volumique de matière sèche visée.

Les mesures de viscosité sont réalisées avec le viscosimètre Haake VT 500/501 équipé de l'appareillage MV2 (entrefer = 2,6mm), selon le protocole suivant :

- γ' = 0 à 500 s^{-1} en 1 min
- palier à γ' = 500 s^{-1} pendant 3 min
- γ' = 500 à 0 s^{-1} en 1 min

4.1.3 Fraction volumique critique d'une suspension de terre rouge sans ajout

Plusieurs suspensions de terre rouge ont été préparées à différentes fractions volumiques Φ de matière sèche, afin de déterminer la fraction volumique critique à laquelle la suspension passe d'un comportement liquide avec une viscosité mesurable, à un comportement de gel. La courbe viscosité – fraction volumique permettra également par la suite de choisir les fractions volumiques auxquelles travailler pour se placer dans la gamme de mesure optimale du viscosimètre.

Les rhéogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 8. La suspension à 29,8% de terre était trop visqueuse pour que le viscosimètre puisse accomplir le cycle complet de sollicitation. Le rhéogramme représenté correspond donc, dans ce cas, au début de la montée en charge jusqu'à une vitesse de cisaillement de 180 s^{-1}.

De ces rhéogrammes sont déduits :

- le seuil de Bingham, par extrapolation linéaire du rhéogramme obtenu dans la phase de descente (sauf pour le cas où Φ=29,8%),
- la viscosité apparente à 500 s^{-1}, valeur moyenne obtenue pendant le palier à vitesse de cisaillement constante.

Les résultats sont synthétisés sur la Figure 9 en fonction de Φ. Ces deux paramètres rhéologiques augmentent très fortement aux alentours de Φ = 30%, qui peut être considérée comme la fraction volumique critique.

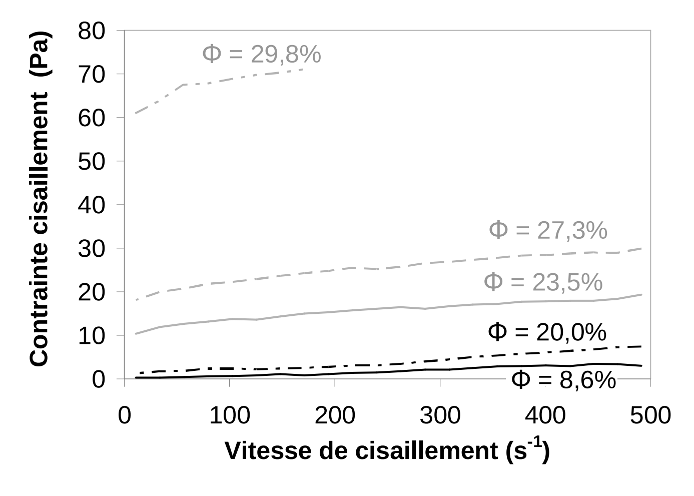


Figure 8 Rhéogrammes obtenus pour différentes fractions volumiques de terre.

Figure 9 Evolution des paramètres rhéologiques en fonction de la fraction volumique de terre.

4.1.4 Effet de la dispersion

Des suspensions de terre rouge sont préparées avec une fraction volumique Φ = 27,3%, avec différentes quantités de dispersant (HMP ou PAA). Le taux de dispersant est exprimé en % massique par rapport à la masse de terre rouge.

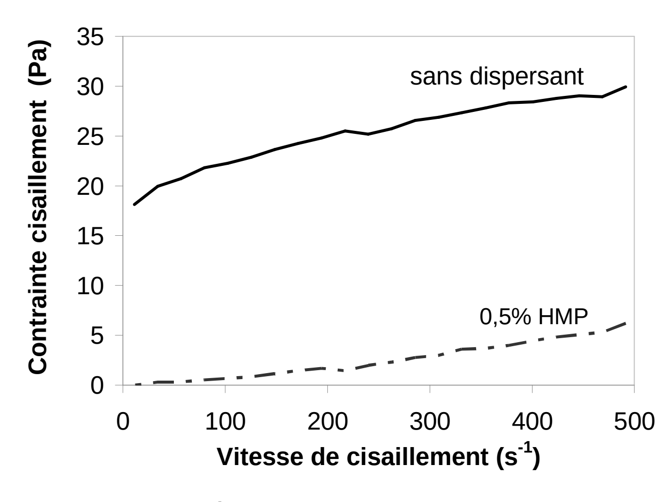


Figure 10 Rhéogrammes avec / sans dispersant.

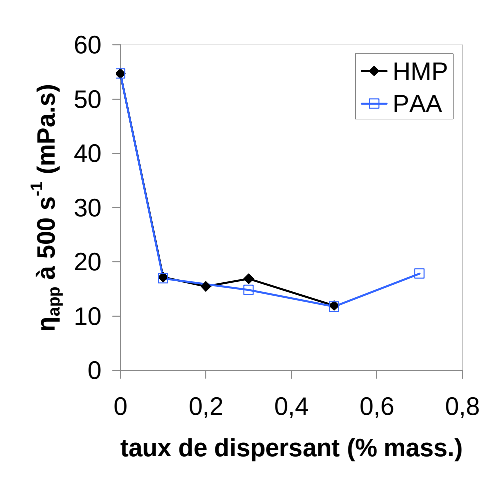


Figure 11 Evolution de la viscosité en fonction du taux de dispersant.

La Figure 10 présente l'allure de deux rhéogrammes, celui obtenu sans dispersant et celui obtenu avec 0,5% HMP. Les autres rhéogrammes obtenus avec des taux différents de dispersant ont une allure très similaire à cette deuxième courbe. On voit que le seuil d'écoulement devient nul et que la contrainte de cisaillement à 500 s^{-1} est de ce fait considérablement réduite.

Sur la Figure 11, la viscosité apparente à 500 s^{-1} est représentée en fonction du taux de dispersant, pour les deux dispersants étudiés : HMP et PAA. Elle chute fortement dès les premiers ajouts de dispersant, et semble avoir atteint un palier entre 0,1 et 0,7% de dispersant. On note la présence faiblement prononcée d'un optimum pour 0,5% de PAA.

Le seuil de Bingham a également été calculé : initialement de 20 Pa pour la suspension sans ajout, il devient nul dès les premiers ajouts de dispersant.

4.1.5 Effet de l'ajout de gélifiant

Des suspensions de terre rouge de fraction volumique Φ = 20,1% sont préparées avec différentes quantités de caroube, avec et sans dispersant. La fraction volumique choisie pour ces suspensions est plus faible que précédemment pour rester dans la gamme de mesure du viscosimètre, car on s'attend à ce que la viscosité augmente significativement avec l'ajout de caroube. De même que pour le dispersant, la teneur en caroube est exprimée en % massique de caroube (sèche) par rapport à la masse de terre rouge.

4.1.5.1 Cas de suspensions non dispersées

Les rhéogrammes obtenus pour différentes teneurs en caroube sont présentés sur la Figure 12. Plus la teneur en caroube augmente, plus la contrainte de cisaillement augmente sur toute la gamme des vitesses de cisaillements explorée. La Figure 13 synthétise les valeurs de seuil de Bingham et de viscosité apparente à 500 s^{-1} calculées à partir des rhéogrammes, en fonction de la teneur en caroube. Ces deux paramètres rhéologiques augementent avec le taux de gélifiant ajouté, de manière apparemment linéaire.

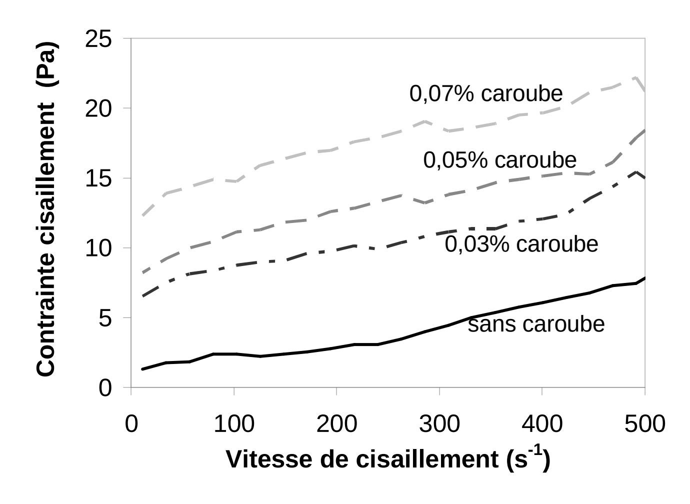


Figure 12 Rhéogrammes obtenus avec différents taux de caroube.

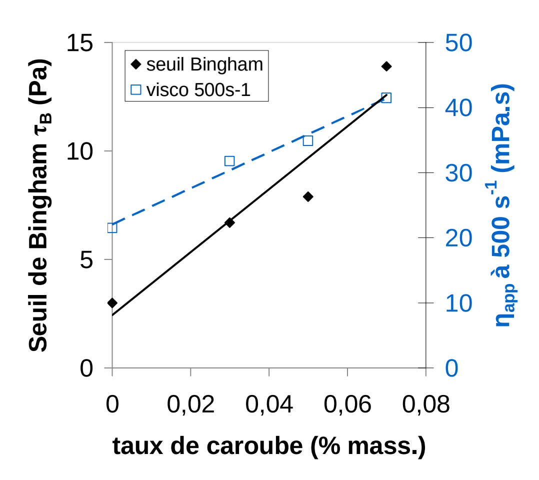


Figure 13 Evolution des paramètres rhéologiques en fonction du taux de caroube.

4.1.5.2 Cas d'une suspension dispersée

Le comportement d'une suspension contenant 0,2% de PAA et 0,05% de caroube a été comparé aux résultats précédents. Le rhéogramme obtenu est présenté sur la Figure 14 : le seuil d'écoulement est nul, comme dans le cas de la suspension obtenue sans ajout avec la même fraction volumique de matière sèche. Entre 200 et 500 s^{-1}, la contrainte de cisaillement est intermédiaire à celle de la suspension sans ajout et celle de la suspension contenant 0,05% caroube sans dispersant.

Cela se traduit, d'après la Figure 15, par une annulation du seuil de Bingham et un diminution importante de la viscosité apparente à 500 s^{-1}.

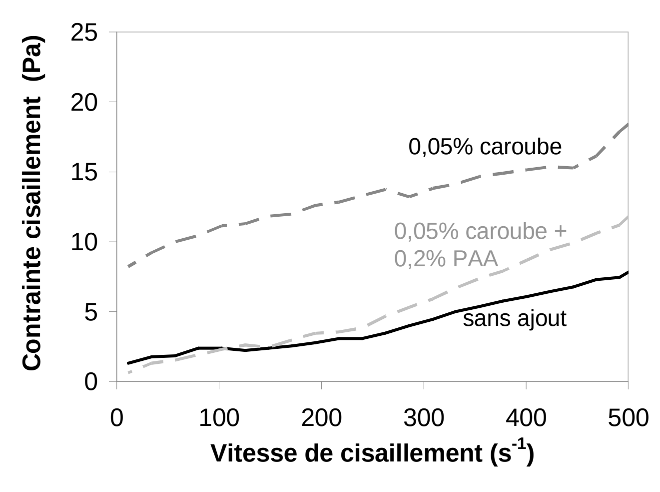


Figure 14 Effet de l'ajout de PAA sur le rhéogramme d'une suspension contenant 0,05% de caroube .

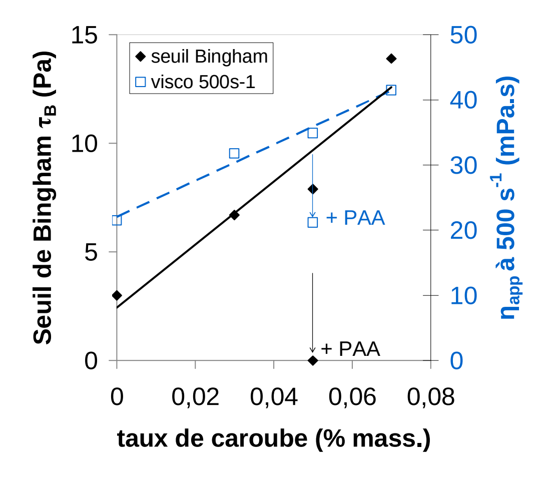


Figure 15 Effet de l'ajout de PAA sur les paramètres rhéologiques d'une suspension contenant 0,05% de caroube.

4.1.6 Conclusions sur la rhéologie des suspensions faiblement concentrées

La première partie de l'étude rhéologique a permis de mettre en évidence l'importance du protocole de préparation des suspensions de terre : **la durée et l'énergie d'agitation ont une influence forte sur la viscosité de la suspension, qui met un certain temps avant d'atteindre un état stable**. D'après [Anger2011], cela s'explique par le fait que plus la durée et l'énergie d'agitation sont importantes, plus la probabilité que les molécules en suspension s'entrechoquent et passent la barrière d'énergie qui les maintient indépendantes les unes des autres augmente. Donc plus l'agitation est longue et énergique, plus les molécules en suspension peuvent s'agglomérer, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité.

Dans l'idéal, il faudrait donc s'assurer pour chaque système d'avoir atteint l'état d'équilibre. Pour gagner du temps, il a été choisi ici de fixer les paramètres d'agitation pour toutes les suspensions étudiées, de manière à pouvoir comparer les résultats entre eux.

Il a été montré que **l'ajout des dispersants PAA et HMP dans une suspension de terre rouge permet de fluidifier fortement la suspension**. En d'autres termes, la fraction volumique critique d'une suspension contenant du dispersant pourrait être nettement supérieure à celle d'une suspension non dispersée, même si elle n'a pas été quantifiée ici. Cela revient donc à diminuer la quantité d'eau nécessaire pour qu'une suspension atteigne une consistance donnée. L'autre conclusion importante est que **l'effet fluidifiant observé est très peu dépendant de la quantité de dispersant ajouté**, au moins dans la gamme étudiée.

A l'inverse, **l'ajout de caroube dans une suspension de terre a pour effet de rendre une suspension de terre beaucoup moins fluide, et cet effet est proportionnel à la quantité de biopolymère ajouté**. Cela se traduit donc par une fraction volumique critique sans doute plus faible que pour une suspension sans caroube, donc à une plus grande quantité d'eau nécessaire pour qu'une suspension atteigne une consistance donnée.

Enfin, il a été montré que **le PAA joue également un rôle fluidifiant en présence de caroube**. Les deux produits semblent donc compatibles. Cette compatibilité n'a pas été vérifiée pour le HMP, mais le sera plus loin dans l'étude des suspensions concentrées.

La suite de l'étude porte sur la demande en eau de suspensions de terre plus concentrées, afin de se rapprocher du cas plus pragmatique de la mise en oeuvre de mortiers. L'objectif est de valider que les observations faites en rhéologie sur des suspensions peu concentrées s'appliquent encore au cas de suspensions concentrées, ou pâtes.

4.2 Demande en eau des suspensions concentrées

Les suspensions sont dites ici « concentrées » quand elles deviennent trop visqueuses pour être caractérisées par le viscosimètre Haake VT 500/501. Elles ont une consistance plus proche d'une boue. La demande en eau d'une suspension concentrée est la quantité d'eau nécessaire pour atteindre une consistance cible, définie ici par une mesure d'étalement après des chocs. Cette étude présente l'impact des deux dispersants, HMP et PAA, et de la caroube sur la demande en eau de suspensions concentrées de terrre rouge.

4.2.1 Protocole

Des suspensions concentrées de terre rouge tamisée à 100µm sont préparées dans le malaxeur planétaire à mortiers. La terre est d'abord introduite avec un peu d'eau et éventuellement le dispersant dans le bol du malaxeur. L'ensemble est malaxé pendant 5min à faible vitesse. Puis la solution de caroube est introduite, dans le cas des suspensions avec caroube. Le mélange est de nouveau malaxé 5min à faible vitesse, puis 5min à vitesse élevée.

La quantité d'eau est ajustée de manière à obtenir la consistance cible correspondant à un étalement de 17 ± 1 cm d'un cône de matière après 15 coups sur la table à chocs (le matériel utilisé est décrit au paragraphe 1.2). L'ajustement se fait à tâtons en augmentant peu à peu la quantité d'eau dans le mélange jusqu'à ce que la mesure d'étalement soit correcte. Puis un nouveau mélange est systématiquement préparé en ajoutant directement la bonne quantité d'eau. L'étalement de ce mélange est de nouveau mesuré. La demande en eau du mélange correspond au % massique d'eau contenu dans la suspension une fois que cette consistance cible a été validée.

Les teneurs en dispersant et en caroube sont exprimées en % massique par rapport à la masse de terre rouge.

4.2.2 Effets de l'ajout de dispersant et de gélifiant

Des suspensions de terre rouge contenant différentes quantités de dispersants (HMP et PAA) ont été préparées, sans caroube dans un premier temps. La demande en eau est représentée en fonction de la teneur en dispersant sur la Figure 16.

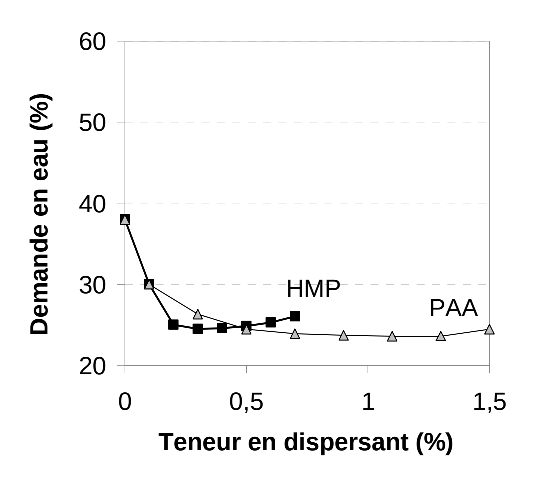


Figure 16 Effet de la teneur en dispersant sur la demande en eau d'une suspension de terre rouge sans caroube.

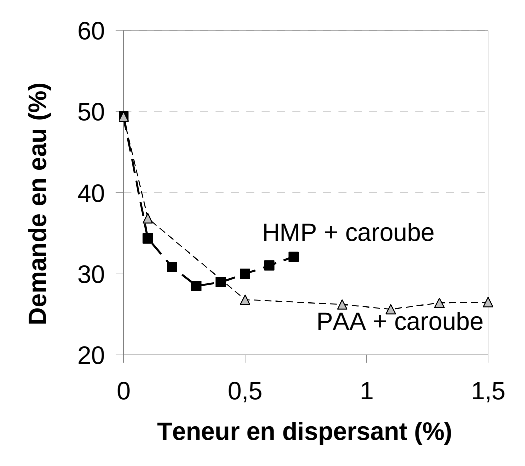


Figure 17 Effet de la teneur en dispersant sur la demande en eau d'une suspension de terre rouge contenant 0,05% de caroube.

Comme dans le cas précédent de suspensions de terre faiblement concentrées, l'ajout de dispersant a un effet prononcé sur la fluidité du mélange, ce qui se traduit par une chute de la demande en eau. Mais ici, la demande en eau est un peu plus sensible à la teneur en dispersant : 0,1% de dispersant ne suffisent pas à atteindre une fluidité optimale, ce qui était le cas pour les suspensions de terre peu

concentrées. La demande en eau est minimale pour une concentration de 0,3% de HMP et pour une concentration supérieure à 0,5% pour le PAA.

Une autre série de mesures a été faite sur des suspensions de terre rouge contenant 0,05% de caroube, et différentes teneurs en dispersant. Les résultats sont présentés sur la Figure 17. On observe les même tendances, avec des valeurs de demande en eau plus élevées. L'optimum à 0,3% de HMP est plus marqué que précédemment. Pour le PAA, la demande en eau atteint un palier au-delà de 0,5% de dispersant. La consistance de la suspension est donc moins sensible à la teneur en PAA qu'à la teneur en HMP. Ces mesures confirment également que le PAA et le HMP sont compatibles avec la caroube dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère, sans toutefois annuler l'effet gélifiant de la caroube.

Des suspensions de terre rouge contenant différentes quantités de caroube ont été préparées, avec 0,3% HMP et sans dispersant. La demande en eau est représentée en fonction de la teneur en caroube sur la Figure 18. Plus la teneur en caroube augmente, plus la demande en eau augmente, et ce de façon linéaire. Cette observation est cohérente avec les mesures rhéologiques précédentes faites sur des suspensions de terre faiblement concentrées.

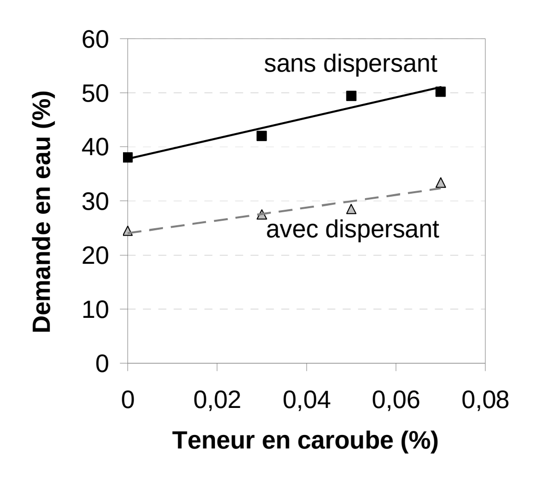


Figure 18 Effet de la teneur en caroube sur la demande en eau de 2 suspensions de terre rouge, l'une sans dispersant, l'autre contenant 0,3% HMP.

4.2.3 Conclusions sur la demande en eau des suspensions concentrées

Les conclusions faites précédemment concernant les suspensions faiblement concentrées sont validées par les mesures de demande en eau faites sur suspensions plus concentrées :

- **l'ajout de PAA et de HMP permet de fluidifier notablement les suspensions de terre** ;
- **cet effet est peu sensible à la teneur en dispersant**, même s'il a été remarqué une plus grande sensibilité pour les suspensions concentrées ;
- les teneurs en dispersant permettant d'obtenir une fluidification optimale sont de 0,3% pour le HMP, et de 0,5% ou plus pour le PAA ;
- **la caroube diminue la fluidité des suspensions de terre, et ce de façon proportionnelle à la quantité de caroube introduite** ; cela se traduit par une augmentation de la demande en eau des suspensions concentrées ;
- **le PAA et le HMP sont compatibles avec la caroube** dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère ; ils n'annulent pas non plus l'effet gélifiant de la caroube.

5 Composites argile / biopolymère

Deux types de composites ont été mis en oeuvre : des liants, ou mortiers fins dont les particules sont inférieures à 100 µm, et des mortiers contenant du sable avec des tailles de grains maximales de 2 mm. Dans les deux cas **il a été choisi de travailler à consistance fixe**, de manière à ce que la mise en place du matériau dans les moules soit toujours comparable. C'est l'approche qui traduit le mieux ce qui est recherché sur un chantier : la consistance du matériau est ajustée à la technique et au matériel utilisés pour la mise en oeuvre (terre compactée, béton vibrable, coulable, ...). De plus cela permet de s'affranchir de la présence préférentielle de gros défauts dans les éprouvettes de mortiers qui seraient mis en oeuvre avec une consistance pâteuse, par rapport à des éprouvettes de mortiers qui seraient mis en oeuvre avec une consistance très fluide : dans ce cas le mélange peut remplir parfaitement les moules sans laisser de grosses porosités.

Une fois secs, ces deux types de composites ont été caractérisés par différentes techniques, de manière à déterminer l'impact de dispersants et de biopolymère gélifiant sur les propriétés mécaniques finales.

5.1 Liants (ou mortiers fins)

Dans cette étude, on appelle « liant » un mortier fin dont la taille des particules est inférieure à 100 µm. Le choix d'élaborer ces liants dans un premier temps a été fait car il permettait d'obtenir plus rapidement des caractérisations sur des échantillons secs. Cela a permis notamment d'étudier l'influence de la teneur en biopolymère sur les propriétés mécaniques.

5.1.1 Matériaux et mise en oeuvre

Des liants ont été préparés avec la terre à pisé de Brézins tamisée à 100µm, à laquelle sont ajoutés des silts siliceux, un sable très fin < 100µm. L'ajout de ces particules inertes a été nécessaire pour permettre la fabrication d'échantillons non fissurés de taille suffisante (quelques cm) pour effectuer les caractérisations souhaitées. La terre seule s'est avérée trop argileuse, ce qui se traduisait par une trop forte demande en eau et un retrait critique qui entraînait une forte fissuration. Le ratio optimal terre / silts a été choisi suite à quelques essais préliminaires : 30% de terre pour 70% de silts, en masse.

Le polymère qui a été choisi dans cette partie est la gomme de guar à l'état natif fournie par Kalys. Le dispersant utilisé est le PAA 2100 de Sigma Aldrich.

La consistance cible pour ces liants est définie par une mesure du comportement rhéologique : on vise une viscosité apparente à 100 s^{-1} de 1,5 Pa.s. Elle a été mesurée soit sur le viscosimètre Haake VT 500 avec le dispositif MV3 (entrefer = 5,8mm), soit sur le rhéomètre Kinexus avec rotor spiralé, selon le protocole suivant :

- γ' = 0 à 100 s-1 en 1 min
- palier à γ' = 100 s-1 pendant 30 sec
- γ' = 100 à 0 s-1 en 1 min

5.1.1.1 Liants à différents taux de gomme de guar élaborés à consistance fixe

Pour les liants sans gomme de guar, le dispersant est d'abord dissous dans l'eau, dans un bécher placé sous un mélangeur à pale. Il est précisé dans le tableau s'il s'agit d'un mélangeur à pale téflon ou du mélangeur Rayneri à pale métallique, décrits au paragraphe **Error! Reference source not found.**. La terre et les silts sont saupoudrés peu à peu dans le bécher jusqu'à introduction complète, puis la préparation est mélangée pendant 1h. La pâte obtenue est ensuite conservée pendant 24h dans une enceinte climatique à 25℃, dans un sachet plastique étanche. La consistance est mesurée le lendemain, et elle est ajustée petit à petit jusqu'à atteindre le critère de consistance visé : η_{app} à $100s^{-1}$ = 1,5 ± 0,3 Pa.s.

Pour les liants L_TP12 à 15, la gomme de guar a été préalablement mise en solution à 5g/L sous agitation magnétique pendant 24h, dans de l'eau distillée à température ambiante (~25°C). Puis un prélèvement de cette solution est mélangé à de l'eau et au dispersant. La terre et les silts sont introduits peu à peu dans le bécher. L'homogénéisation est faite à la spatule, à la main. Le mélange n'a pas pu être fait avec les mélangeurs à pale car trop visqueux : il était délicat de connaître la demande en eau finale pour ces liants avec gomme de guar, et on a préféré de limiter cette quantité d'eau pendant la préparation du liant, de manière à avoir une marge d'ajustement le lendemain pour atteindre la consistance cible. La pâte obtenue est conservée pendant 24h dans une enceinte climatique à 25°C, dans un sachet plastique étanche . La consistance est mesurée le lendemain, et la quantité d'eau est ajustée petit à petit jusqu'à atteindre le critère de consistance visé.

Des éprouvettes sont ensuite coulées dans des moules en PVC sur lesquels une fine couche de nitrure de bore, BN, un lubrifiant, a été déposée par pulvérisation. Des pastilles de diamètre 4,5cm et hauteur 1cm, ainsi que des barreaux de dimensions 1x1x10 cm^3 ont été fabriqués.

La demande en eau correspond à la teneur en eau du liant frais, une fois que la consistance visée est atteinte. Elle est déterminée par pesée avant et après mise à l'étuve à 105°C pendant au moins 48h de 2 prélèvements de liant frais.

Les rhéogrammes mesurés avant le coulage pour chaque liant sont recensés en annexe. Le Tableau 1 donne également la valeur de viscosité apparente à 100 s^{-1} que l'on cherchait à fixer autour de 1,5 Pa.s pour tous les liants.

Tableau 1 Liste des liants réalisés pour l'étude de l'influence du taux de gomme de guar

Liant	Taux* PAA (%)	Taux* guar (%)	Malaxage	η_{app} à 100s^{-1} (Pa.s)	Demande en eau (%)
L_TP4	0	0	Pale téflon 1h	1,36**	38,3
L_TP9	0,5	0	Rayneri 1h	1,18	31,4
L_TP12	0,5	0,025	Manuel	1,68	34,6
L_TP13	0,5	0,05	Manuel	1,70	36,9
L_TP14	0,5	0,075	Manuel	1,48	38,3
L_TP15	0,5	0,1	Manuel	1,69	39

* Taux exprimés en % massique : masse de produit sec / masse totale sèche
** Valeur extrapolée à partir des paramètres de Bingham, car le rhéogramme n'a pas pu être tracé au-delà de 50s^{-1} sur le viscosimètre Haake VT500.

5.1.1.2 Liants à taux de gomme de guar fixe élaborés suivant différents protocoles

Plusieurs liants contenant 0,05% de gomme de guar ont été élaborés selon des protocoles différents. Ils sont recensés dans le Tableau 2.

La durée de mise en solution de la gomme de guar avant introduction dans le liant a été de 2h, 4h30 ou 24h selon les liants, de manière à tester le fait d'avoir une hydratation partielle des chaînes de galactomannane.

Dans la plupart des cas, la gomme de guar en solution a été introduite dans le liant à J0, c'est à dire dès la mise en contact de la terre et des silts avec l'eau. Le mélange était ensuite mis au repos pendant 24h avant ajustement de la teneur en eau, coulage et séchage des éprouvettes. Une exception a été faite pour le L_TP11, où la solution de guar a été ajoutée au mélange terre-silts-eau-dispersant à J1, c'est à dire après les 24h de repos. La gomme de guar n'est donc pas restée en contact avec le liant pendant 24h avant le coulage et le séchage.

Comme cela a été évoqué plus haut, il n'a pas toujours été possible de malaxer le liant pendant 1h avant ses 24h de repos. Ce paramètre aura peut-être une influence sur les propriétés finales.

Pour cette série, les liants n'ont pas tous été élaborés à la consistance cible définie par η_{app} à $100s^{-1}$ = 1,5 ± 0,3 Pa.s. Les liants L_TP6, 10, 11 et 13 ont été élaborés à une teneur en eau équivalente environ égale à 36% ; pour L_TP6 et 10, cela s'est traduit par une plus grande fluidité. Le liant L_TP7 ne respecte ni le critère de consistance cible, ni la teneur en eau des autres liants, mais les résultats obtenus sont tout de même intéressants à analyser car c'est le seul liant qui a été élaboré avec gomme de guar et sans dispersant.

Tableau 2 Liste des liants réalisés pour l'étude de l'influence du protocole et de la consistance

Liant	**Taux* PAA (%)**	**Durée hydratation guar**	**Introduction de la gomme de guar**	**Malaxage**	**η_{app} à $100s^{-1}$ (Pa.s)**	**Teneur en eau (%)**
L_TP7	0	2h	J0	Pale téflon 1h	1,01	46,5
L_TP6	0,5	2h	J0	Pale téflon 1h	0,47	
L_TP10	0,5	4h30	J0	Rayneri 1h	0,77	35,7
L_TP11	0,5	24h	J1	Manuel	1,79	36,9
L_TP13	0,5	24h	J0	Manuel	1,70	36,9

* Taux exprimés en % massique : masse de produit sec / masse totale sèche
** MS = matières sèches (terre <100µm, silts) ; Guar = solution de guar.

5.1.2 Méthodes de caractérisation

5.1.2.1 Dureté Vickers

La dureté Vickers est déterminée par mesure de l'empreinte laissée par un indenteur sous une charge donnée durant quinze secondes. L'indenteur est constitué d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136°. L'in dice de dureté Vickers HV est calculé à partir de la moyenne D (en mm) des diagonales de l'empreinte et de la charge appliquée F (en kgf) selon la formule : $HV = 1{,}854F/D^2$.

Les mesures sont réalisées sur les pastilles (Ø=4,5cm ; H=1cm). Les éprouvettes sont dans un premier temps rectifiées à l'aide de papier de verre afin d'obtenir des surfaces lisses, planes et parallèles.

L'appareil utilisé est le duromètre FT 700. La charge appliquée est de 1 kgf. Pour chaque liant, sept mesures ont été effectuées, les valeurs présentées dans ce rapport étant les moyennes de ces sept mesures. Les empreintes réalisées étaient trop grandes pour être observées directement sur le duromètre. Elles ont donc été observées sur un microscope optique Zeiss en éclairage rasant.

5.1.2.2 Module élastique dynamique

Le module élastique dynamique a été déterminé par la méthode de vibration de barreaux, qui consiste à mesurer les fréquences de résonance d'un barreau élancé de forme géométrique simple, excité par une impulsion mécanique brève. L'appareil utilisé mesure la fréquence de résonance principale qui correspond généralement au mode de vibration en flexion. Pour un barreau de section rectangulaire et d'élancement infini, le module dynamique est calculé de la manière suivante :

$$E = 0{,}94642.f_f^2.T.\rho.L^4/e^2$$

avec ρ : masse volumique, L : longueur du barreau, e : épaisseur du barreau, f_f : fréquence de résonance (= 2.10^6 / valeur_lue_sur_l'appareil), et T : facteur de correction pour un élancement fini e/L et de coefficient de Poisson ν :

$$T = 1 + 6,585(1+0,0752\nu+0,8109\nu^2)(\frac{e}{L})^2 - 0,868(\frac{e}{L})^4 - \frac{8,340(1+0,2023\nu+2,173\nu^2)(\frac{e}{L})^4}{1+6,338(1+0,14801\nu+1,536\nu^2)(\frac{e}{L})^2}$$

Les mesures sont faites sur des barreaux de 5 à 10 mm d'épaisseur, et d'environ 30 à 90mm de long (la plupart des barreaux 1x1x10cm^3 ont fissuré, les plus grands morceaux ont été récupérés pour faire les mesures). Ils ont été rectifiés au papier de verre de manière à obtenir des faces opposées parallèles et lisses. Les barreaux sont mesurés et pesés pour le calcul de la masse volumique, avant de réaliser les mesures au Grindo Sonic.

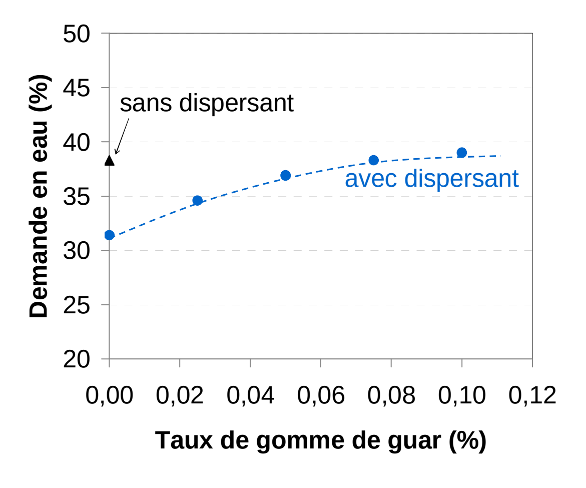
L'échantillon est placé sur deux "allumettes" situées aux noeuds de vibration. Il est ensuite frappé à l'aide d'une baguette métallique de manière à le faire vibrer. Pour chaque liant, plusieurs barreaux sont testés, et plusieurs mesures réalisées sur chaque barreau. Les valeurs données dans ce rapport sont les moyennes des mesures reproductibles. Pour certains liants pour lesquelles il a été délicat d'obtenir des barreaux élancés sans fissures, et dans ce cas les mesures n'étaient pas très reproductibles.

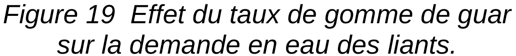
5.1.3 Influence du taux de gomme de guar

Sont présentés ici les résultats des caractérisations des liants listés dans le Tableau 1, élaborés à consistance fixe et selon un protocole fixe. Les résultats sont recensés dans le Tableau 3, à la fin de cette partie.

5.1.3.1 Demande en eau et densité

Les valeurs de demande en eau obtenues pour différents taux de gomme de guar sont représentées sur la Figure 19. L'ajout de gomme de guar dans les liants a pour conséquence directe d'augmenter la demande en eau, comme cela a été montré précédemment avec l'étude des suspensions concentrées. Les liants sans dispersant ont une demande en eau plus élevée que les autres, ce qui est également cohérent avec les résultats précédents. Cela se traduit par une diminution de la densité sèche des échantillons (Figure 20).




Figure 19 Effet du taux de gomme de guar sur la demande en eau des liants.

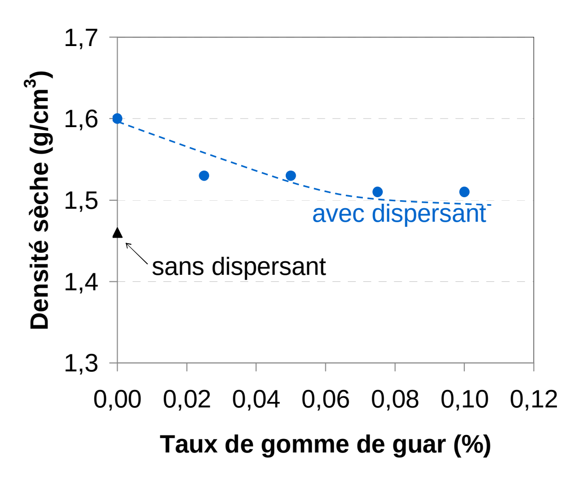


Figure 20 Effet du taux de gomme de guar sur la densité des liants.

Les valeurs de demande en eau sont représentées en fonction de la densité sèche des liants sur la Figure 21. Tous les points expérimentaux s'alignent globalement sur une même droite, ce qui indique que la quantité d'eau à la mise en oeuvre est le facteur déterminant pour la densité finale des échantillons, indépendemment des constituants.

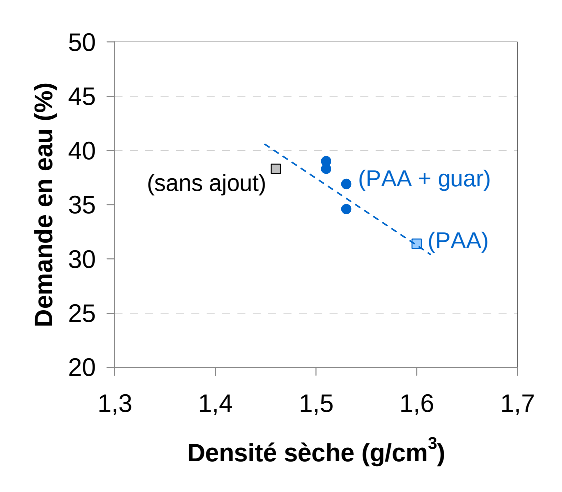


Figure 21 Corrélation entre demande en eau et densité sèche des liants.

5.1.3.2 Propriétés mécaniques

Les résultats des caractérisations mécaniques effectuées sont présentés sur la Figure 22 pour la dureté Vickers, et sur la Figure 23 pour le module dynamique, en fonction de la teneur en gomme de guar. On observe globalement que ces deux propriétés mécaniques diminuent avec l'ajout de gomme de guar, avec toutefois un point singulier pour le liant contenant 0,025% de biopolymère : la dureté est à peine modifiée par rapport au liant sans gomme de guar, et le module dynamique mesuré atteint une valeur minimale. Ces observations seraient à confirmer, étant donnée la difficulté rencontrée à obtenir des échantillons aux faces planes, et suffisamment longs pour obtenir des mesures fiables de fréquence de résonance.

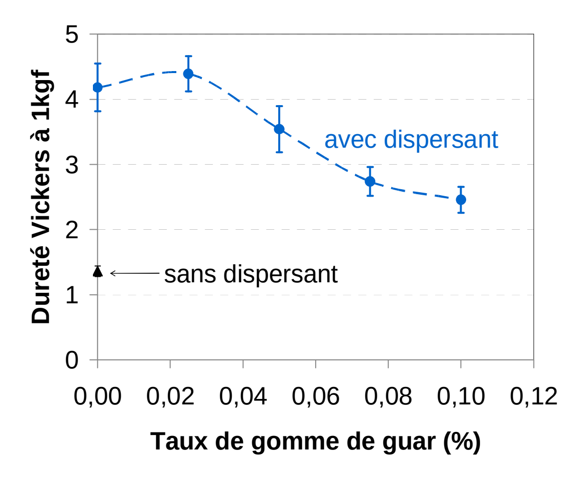


Figure 22 Effet du taux de gomme de guar sur la dureté Vickers des liants.

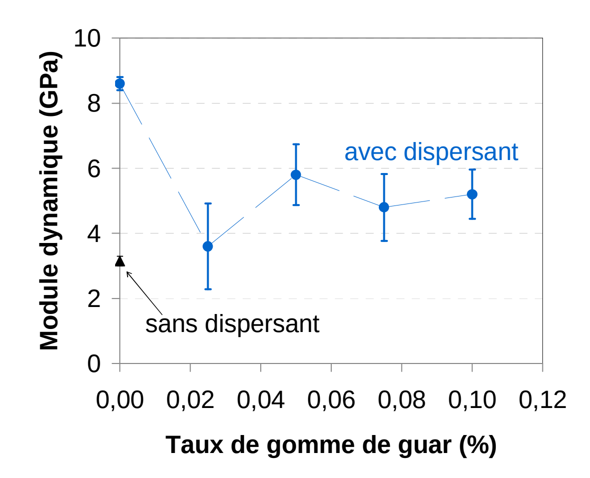


Figure 23 Effet du taux de gomme de guar sur le module dynamique des liants.

La courbe de la Figure 22 ressemble beaucoup à celle obtenue par Pascaline Achard dans une précédente étude portant sur des pastilles de terre à pisé du Dauphiné contenant du HMP et différentes teneurs en caroube. Cependant il y a une grande différence d'approche entre son travail et celui-ci : elle travaillait à teneur en eau constante, alors que cette étude a été faite à consistance fixe. Cela change visiblement beaucoup la donne, puisque dans son cas, les échantillons avaient tous sensiblement la même densité sèche, ce qui n'est pas le cas ici.

Les valeurs de dureté et de module obtenues sont tracées en fonction des densités sèches sur la Figure 24 et la Figure 25). Les propriétés mécaniques semblent d'abord corrélées à la densité plutôt qu'à la teneur en gomme de guar.

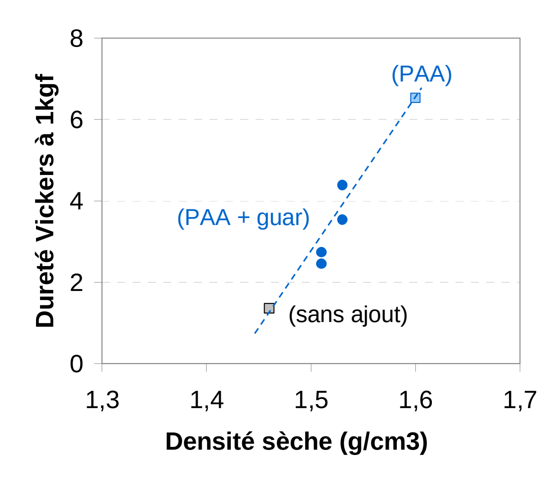


Figure 24 Corrélation entre dureté Vickers et densité sèche des échantillons..

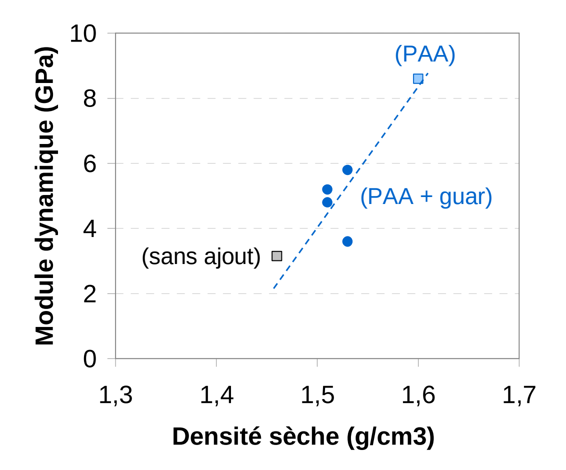


Figure 25 Corrélation entre module dynamique et densité sèche des échantillons..

Tableau 3

	Taux PAA (%)	**Taux Guar** (%)	**Densité sèche** (g/cm3)	**Demande en eau** (%)	**Module élastique dynamique** (GPa)		**Dureté Vickers à 1kgf**	
					Moy.	Ecart-type	Moy.	Ecart-type
L_TP4	0	0	1,46	38,3	3,15	0,15	1,36	0,08
L_TP9	0,5	0	1,6	31,4	8,6	0,20	4,18	0,37
L_TP12	0,5	0,025	1,53	34,6	3,6	1,32	4,39	0,27
L_TP13	0,5	0,05	1,53	36,9	5,8	0,93	3,54	0,35
L_TP14	0,5	0,075	1,51	38,3	4,8	1,03	2,74	0,22
L_TP15	0,5	0,10	1,51	39	5,2	0,76	2,46	0,20

5.1.4 Influence du protocole de mise en oeuvre

Résultats partiels car on a considéré que les liants élaborés étaient ratés. En fait on peut en tirer quelques infos.

Tableau 4

	Taux PAA (%)	**Densité sèche** (g/cm3)	**Demande en eau** (%)	**Visco à 100s-1** (Pa.s)	**Module élastique dynamique** (GPa)		**Dureté Vickers à 1kgf**	
					Moy.	Ecart-type	Moy.	Ecart-type
L_TP7	0	1,4	46,5	1,01	2,1	0,09	1,41	0,08
L_TP6	0,5			0,47			2,38	0,24
L_TP10	0,5	1,57	35,7	0,77	6,9	0,26	3,86	0,53
L_TP11	0,5	1,52	36,9	1,79	6,4	0,25	4,16	0,25
L_TP13	0,5	1,53	36,9	1,7	5,8	0,93	3,54	0,35

L_TP7 : terre non dispersée, guar mal hydratée → pires conditions. Donc résultats médiocres (densité, E, HV).

L_TP6 : terre dispersée, guar mal hydratée, liant très fluide. Résultat HV un peu meilleur que L_TP7, attribuable sans doute à la dispersion. Mais manquent infos DE et densité pour conclure.

L_TP10 : terre dispersée, guar partiellement hydratée, malaxage 1h, teneur en eau ~ équivalente à 13 mais densité supérieure. Mise en oeuvre plus fluide → potentiellement moins de défauts. Pourtant dureté inférieure à L_TP11. Module supérieur à L_TP13.

L_TP11 : terre dispersée, guar bien hydratée. Idem L_TP13 sauf introduction guar à J1 → pptés E et HV supérieures à L_TP13. Explication possible : la guar s'est moins dégradée par activité bactérienne, car pas vécu 24h de repos avant coulage-séchage. Ca semble montrer que la guar joue un rôle sur les pptés méca...

5.2 Mortiers

Dans cette étude, les mortiers sont constitués de terre tamisée à 100µm à laquelle on ajoute un squelette granulaire de taille de grain maximale 2mm. Cette échelle granulaire permet de fabriquer des échantillons plus volumineux que dans le cas des liants, qui pourront être caractérisés en compression uniaxiale, un essai courant dans le domaine des matériaux pour le génie civil.

5.2.1 Matériaux et mise en oeuvre

Des mortiers ont été préparés avec la terre rouge (TR) ou la terre à pisé (TP) tamisées à 100µm, et un sable siliceux normalisé (EN 196-1).

Des mesures de compacité du sable sec ont été réalisées dans un moule en acier de diamètre 5cm, hauteur 11cm. Ce moule est pesé une fois rempli de sable versé en vrac, puis après l'application de plusieurs coups sur la table à chocs. Quand la hauteur du sable reste stable dans les moules, ils sont complétés jusqu'à ras bord, puis sont de nouveau soumis à une série de coups jusqu'à stabilisation de la hauteur de sable. Le moule plein est alors pesé pour une évaluation de la compacité tassée. Connaissant la masse volumique intrinsèque du sable (2,642 g/cm3 mesurée au pycnomètre à Helium), on obtient les résultats suivants : une compacité vrac de 60,8%, une compacité tassée de 68,1%.

Ces mesures ont permis de choisir une proportion massique fixe pour tous les mortiers : 30% de terre pour 70% de sable, ce qui correspond à peu près à un remplissage de la porosité de l'empilement tassé de grains de sable par les particules fines de la terre.

Des mortiers ont été réalisés avec ou sans dispersant (le PAA), et avec ou sans biopolymère gélifiant. Dans le cas des mortiers de terre rouge, c'est la caroube qui a été utilisée, et dans le cas des mortiers de terre à pisé, la gomme de guar.

Les premièrs mortiers ont été réalisés avec de la terre rouge, avec le protocole suivant : les différents constituants sont mélangés dans le malaxeur planétaire à mortiers pendant 5 min à vitesse 1 puis 5 min à vitesse 2 dans le malaxeur planétaire. La quantité d'eau est alors ajustée petit à petit jusqu'à atteindre la consistance cible, définie par une mesure d'étalement sur la table à chocs de 15,5 ± 0,5 cm après 15 coups.

Il a été ensuite décidé de modifier le protocole de mise en oeuvre, pour permettre une mise en contact des argiles avec l'eau 24h à l'avance. Le protocole utilisé pour la mise en oeuvre des mortiers de terre à pisé est le suivant : les différents constituants à l'exception du sable sont d'abord mélangés dans le malaxeur planétaire à mortiers pendant 1h. Les liants ainsi obtenus sont conservés dans un sac étanche en enceinte climatique à 20℃ pendant 24 he ures. Le lendemain, le sable est ajouté au liant, et le tout est malaxé pendant 5 min à vitesse 1 puis 5 min à vitesse 2 dans le malaxeur planétaire. La quantité d'eau est alors ajustée petit à petit jusqu'à atteindre la consistance cible, définie par une mesure d'étalement sur la table à chocs de 15,5 ± 0,5 cm après 15 coups.

Une exception à ce dernier protocole a été faite : le mortier M_TP9 n'a pas eu de temps de repos de 24h avant introduction du sable. Une fois que la demande en eau pour ces compositions a été déterminée, un mortier équivalent (M_TP12) a été refait avec les 24h de repos.

Pour tous les mortiers, la demande en eau est mesurée par mise à l'étuve à 105℃ pendant au moins 48h de prélèvements de mortier frais, juste avant le coulage des éprouvettes.

Des éprouvettes cylindriques de diamètre 3cm, hauteur 5 ou 6cm (suivant les moules en PVC disponibles) sont coulées. Les moules sont fixés sur la table à choc, et remplis avec une spatule. Ils sont ensuite soumis à 30 coups pour que la matière se répartisse bien dans chaque cylindre. Les éprouvettes sèchent d'abord par une face pendant 16 à 20h, puis elles sont retournées avec leur moule pour sécher par la deuxième face pendant à peu près la même durée. Elles sont en général démoulables apèrs 1,5 à 2 jours et finissent de sécher dans une enceinte climatique à 20℃, 50% HR.

Les éprouvettes ont été surfacées de manière à obtenir deux faces opposées lisses et bien parallèles. Pour cela on leur applique un mortier fin constitué de 48 g de fines argilo-calcaire AC0100, 8 g de plâtre et 19 g d'eau sur chaque face : les cylindres sont replacés dans leurs moules surélevés d'environ 1mm, et recouverts d'une couche de mortier de surfaçage qui est proprement arasée ; après 15 min, les éprouvettes sont retournées, et l'opération est répétée sur l'autre face. Les éprouvettes sont de nouveau mises à l'enceinte climatique jusqu'à stabilisation de leur masse.

Le Tableau 5 contient la liste des mortiers réalisés, ainsi que leurs valeurs de demande en eau et d'étalement.

Tableau 5 Liste des mortiers réalisés

	Terre utilisée	**Gélifiant utilisé**	**Taux* PAA** (%)	**Taux* gélifiant** (%)	**Malaxage du liant seul**	**Repos du liant**	**Demande en eau** (%)	**Etalement à 15 coups** (cm)
M_TR1	Rouge	Caroube	0	0	0h	0h	15,7	-
M_TR2	Rouge	Caroube	0,15	0	0h	0h	10,9	-
M_TR3	Rouge	Caroube	0,15	0,009	0h	0h	12,6	-
M_TP7	Pisé	Guar	0	0	1h	24h	15,5	15,9
M_TP8	Pisé	Guar	0,15	0	1h	24h	12,8	16,0
M_TP9	Pisé	Guar	0,15	0,03	1h	0h	14,9	15,0
M_TP11	Pisé	Guar	0	0,03	1h	24h	18,7	15,5
M_TP12	Pisé	Guar	0,15	0,03	1h	24h	15,5	15,8
M_TP13	Pisé	Guar	0,15	0,03	1h	24h	18,9	15,2

* Taux exprimés en % massique : masse de produit sec / masse totale sèche

5.2.2 Caractérisations

La densité sèche des éprouvettes a été déterminée par pesée et mesure au pied à coulisse.

Tous les mortiers, une fois secs (masse stabilisée) ont été caractérisés en compression uniaxiale selon le protocole décrit ci-après. Pour les mortiers à base de terre à pisé, ces essais ont été réalisés à différentes échéances au cours du séchage, de manière à détecter une éventuelle différence de cinétique de durcissement entre les différentes compositions.

Les essais de compression uniaxiale ont été réalisés avec la machine INSTRON 8502 électromécanique équipée d'une cellule de force de ± 5 kN. La vitesse de sollicitation est de 0,24 mm/min. Une pièce bombée est posée sur l'éprouvette en guise de rotule pour rattraper les défauts éventuels de parallélisme. Pour limiter le frettage au contact des plateaux, deux films plastique sont insérés entre les faces de l'éprouvette et les surfaces métalliques préalablement huilées.

Deux capteurs sont utilisés pour mesurer la déformation :

- un extensomètre -2,5 / + 12,5 mm, avec une longueur initiale entre les couteaux de 25 mm, placé directement sur l'éprouvette dans la partie centrale,

- un capteur LVDT ± 10mm, placé entre les deux plateaux de compression.

L'extensomètre donne la mesure de déformation la plus fiable tant que l'endommagement de l'éprouvette n'est pas localisé, car il est placé directement au contact de la partie centrale de l'éprouvette. Dès que des fissures apparaissent (endommagement localisé), il devient nécessaire d'utiliser une mesure plus globale du déplacement, donnée par le capteur LVDT. Les courbes contrainte-déformation présentées par la suite ont été traitées de manière à ce que la déformation avant le pic soit celle mesurée avec l'extensomètre, et celle après le pic avec le LVDT.

Un essai à vide a été fait avec le capteur LVDT placé entre les 2 plateaux de compression et la pièce bombée (rotule) entre les deux, sans éprouvette. Le déplacement mesuré par le capteur dans ce cas suit la courbe suivante : $d_rotule = (F/90000)^{1/1,3}$. Ce déplacement est ensuite systématiquement retranché des mesures faites avec le LVDT, de manière à ne conserver que le déplacement dû à la déformation de l'éprouvette.

Détermination du module élastique : extrapolation linéaire de la pente initiale, jusqu'à 10% de la contrainte max.

5.2.3 Demande en eau et densité sèche

Les valeurs de demande en eau sont représentées en fonction de la densité sèche pour chaque mortier sur la Figure 26, et listées dans le Tableau 6 au paragraphe 5.2.7. Pour les deux séries de mortiers à base de terre à pisé ou de terre rouge, il existe bien une corrélation entre ces deux paramètres. Les points correspondant à la terre rouge sont légèrement décalés vers les plus faibles densités et demandes en eau par rapport aux mortiers de terre à pisé. Pour les deux séries, le dispersant a pour effet de diminuer la demande en eau et d'augmenter la densité. Le gélifiant a l'effet inverse.

Dans le cas du mortier de terre rouge contenant de la caroube, il semble que le faible dosage en biopolymère (0 ,009% par rapport à la masse totale sèche) soit un bon compromis car la chute de densité obtenue est beaucoup moins importante que dans le cas des mortiers de terre à pisé avec 0,03% de gomme de guar. La comparaison des dosages des deux polymères a toutefois ses limites puisqu'ils n'ont pas le même pouvoir gélifiant.

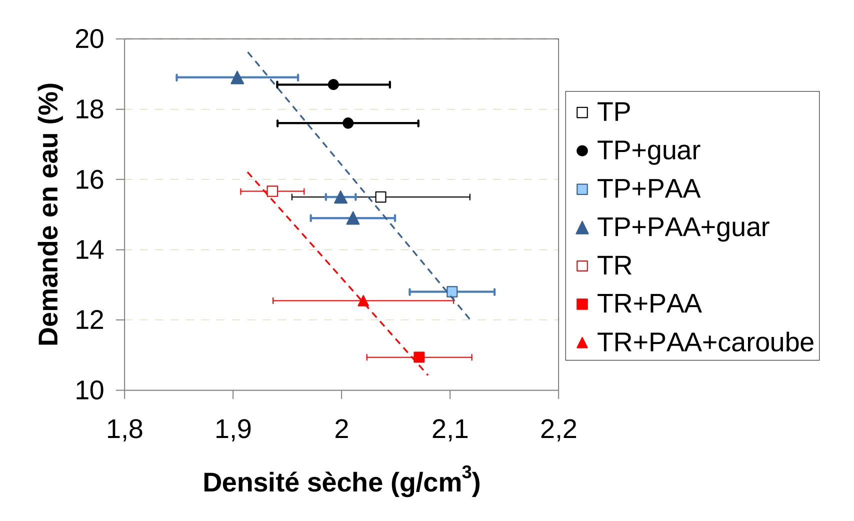


Figure 26 Corrélation entre demande en eau et densité sèche pour les différents mortiers.

5.2.4 Comportement en compression uniaxiale

Des courbes contrainte-déformation obtenues en compression uniaxiale à la fin du séchage (> 16 jours) pour les mortiers de terre à pisé sont tracées sur la Figure 27, de manière à comparer les comportements des mortiers de différentes compositions.

La composition influence clairement la résistance à la compression. L'ajout de dispersant dans un mortier permet d'augmenter fortement sa résistance, alors que l'ajout de gomme de guar la fait diminuer.

Mis à part ce paramètre, toutes les courbes ont sensiblement la même forme, sauf peut-être dans le cas des mortiers M_TP11 (TP+0,03%guar) et M_TP13 (TP+PAA+0,22% guar) où les courbes sont plus aplaties, le post-pic plus doux. Aucune tendance claire ne peut être mise en évidence quant à la déformation à rupture : l'ajout de gomme de guar dans les mortiers n'influence pas ce paramètre de manière significative ni systématique.

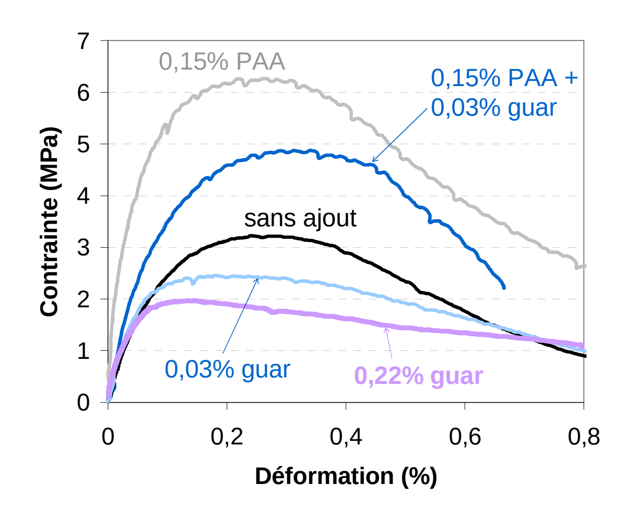


Figure 27 Courbes de comportement finales pour les mortiers de terre à pisé.

5.2.5 Cinétique de séchage

Les mortiers de terre à pisé ont été pesés plusieurs fois au cours du séchage, ce qui nous a permis de tracer l'évolution de la teneur en eau des éprouvettes sur la Figure 28. Aucune différence notable de cinétique n'a été mise en évidence entre les mortiers contenant de la gomme de guar et les autres.

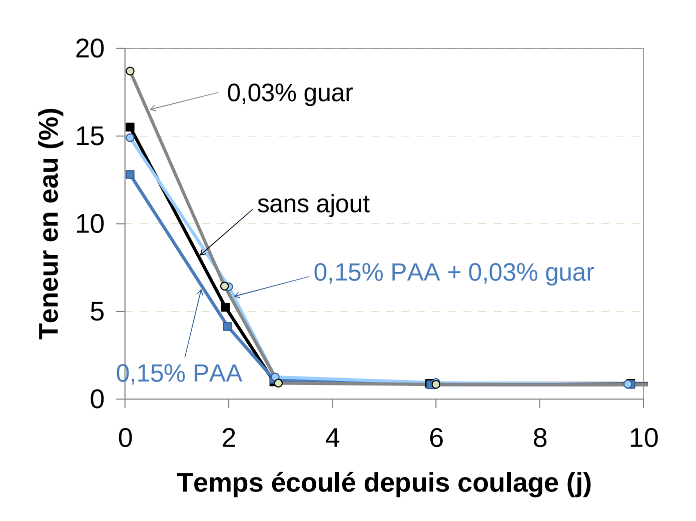


Figure 28 Cinétique de séchage des 4 mortiers M_TP7, M_TP8, M_TP9 et M_TP11.

5.2.6 Cinétique de durcissement

Les valeurs de résistance à la compression obtenues à différentes échéances au cours du séchage sont représentées sur la Figure 29. Là non plus, aucune différence cinétique notable n'a été mise en évidence. Les mortiers avec gomme de guar ont des résistances finales plus faibles que les mortiers équivalents sans gomme de guar. A l'inverse, les mortiers avec dispersant ont des résistances finales plus élevées que les mortiers équivalents sans dispersant.

Le mortier M_TP13 contenant 0,22% de gomme de guar n'a pu être démoulé qu'au bout de 3 jours, au lieu de 1,5 jours pour les autres mortiers. Cela explique le décalage initial de la courbe correspondante.

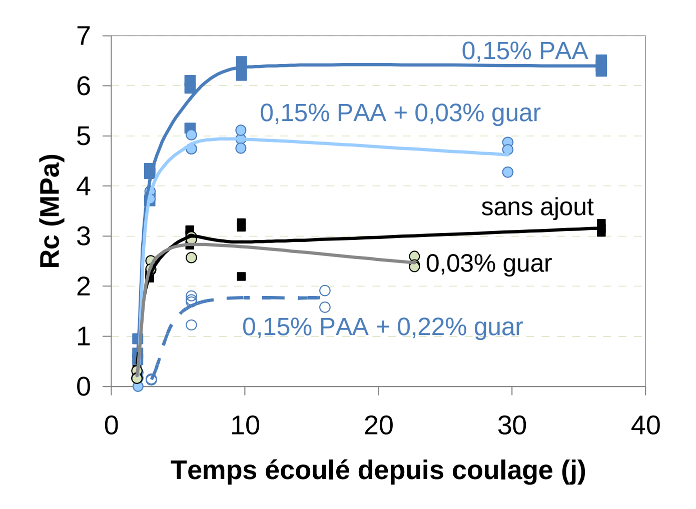


Figure 29 Evolution de la résistance à la compression en fonction du temps pour les mortiers à base de terre à pisé.

5.2.7 Bilan des propriétés finales

Le Tableau 6 recense les principales propriétés des mortiers secs. La résistance à la compression et le module élastique sont représentés en fonction de la densité sèche sur les Figure 30, Figure 31 et Figure 32.

Tableau 6 Bilan des propriétés finales des mortiers.

	Composition	Demande en eau (%)	Densité (g/cm^3)		Rc finale (MPa)		E final (GPa)	
			Moy.	écart-type	Moy.	écart-type	Moy.	écart-type
M_TR1	TR	15,7	1,94	0,05	1,45	0,15	-	-
M_TR2	TR+PAA	10,9	2,07	0,08	2,93	0,13	-	-
M_TR3	TR+PAA+caroube	12,6	2,02	0,03	3,04	0,16	-	-
M_TP7	TP	15,5	2,04	0,08	3,16	0,09	5,15	1,46
M_TP8	TP+PAA	12,8	2,10	0,04	6,40	0,11	12,71	1,46
M_TP9	TP+PAA+guar	14,9	2,01	0,04	4,62	0,31	5,30	0,04
M_TP11	TP+guar	18,7	1,99	0,05	2,47	0,11	5,33	1,10
M_TP12	TP+PAA+guar	15,5	2,00	0,01	4,54	0,79	9,17	6,65
M_TP13	TP+PAA+guar	18,9	1,90	0,06	1,78	0,19	3,86	0,88

Il ressort de ces résultats que l'ajout de caroube ou de gomme de guar influence en premier lieu la demande en eau des mortiers fabriqués à consistance fixe, ce qui se traduit par une diminution de la densité sèche. Or les propriétés mécaniques dépendent en premier lieu de ce paramètre densité. Nous n'avons donc pas réussi à mettre en évidence l'intérêt d'utiliser ces biopolymères, du point de vue des propriétés mécaniques, avec les hypothèses de travail utilisées.

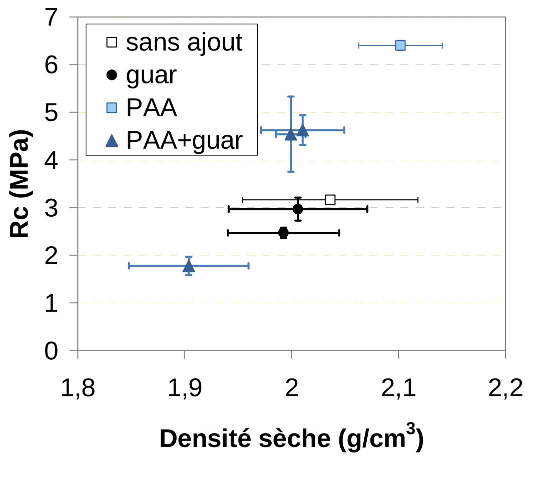



Figure 30

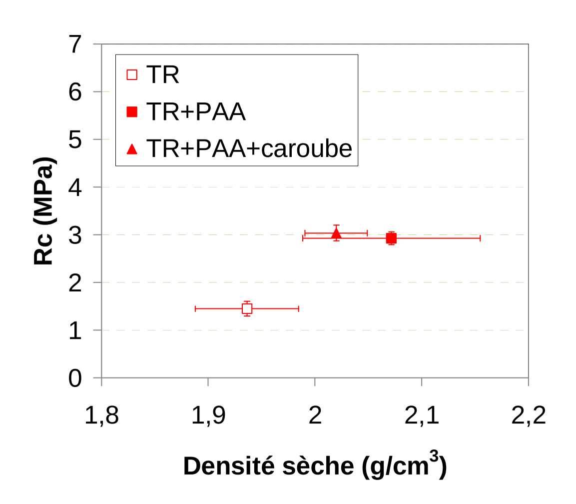


Figure 31

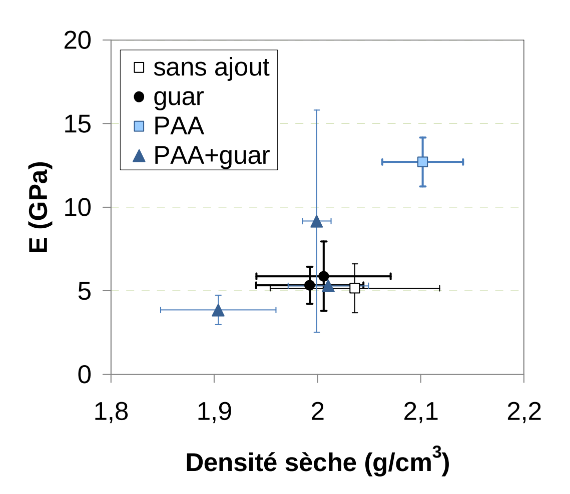


Figure 32

6 Conclusions et perspectives

Les principales conslusions de cette étude sont les suivantes :

L'étude rhéologique s'est révélée très utile pour préparer la mise au point de protocoles d'élaboration de composites. Cette étape était pertinente dans la mesure où elle nous a permis d'obtenir des résultats pertinent pour la suite en utilisant peu de matière première, et de manière efficace en terme de temps passé aux expérimentations.

Il a été montré que l'ajout de PAA et de HMP permet de fluidifier notablement les suspensions de terre, et que cet effet est peu sensible à la teneur en dispersant. Les teneurs en dispersant permettant d'obtenir une fluidification optimale sont de 0,3% pour le HMP, et de 0,5% ou plus pour le PAA. Dans le cas des composites, l'utilisation de ces dispersants conduit à une forte diminution de la demande en eau.

Il a été montré également que la caroube et la gomme de guar diminuent la fluidité des suspensions. Cette diminution est quasiment proportionnelle à la quantité de biopolymère. Cela se traduit par une augmentation de la demande en eau pour la mise en oeuvre de composites à consistance fixe.

Le PAA et le HMP sont compatibles avec la caroube dans la mesure où ils conservent leur efficacité en présence du biopolymère ; ils n'annulent pas non plus l'effet gélifiant de la caroube.

Les caractérisations des différents composites élaborés montrent que la densité sèche est un paramètre déterminant pour les propriétés mécaniques, et qu'elle dépend principalement de la demande en eau des mélanges à la mise oeuvre. Comme il a été montré précédemment que les biopolymères étudiés font augmenter la demande en eau, ils conduisent logiquement à une diminution de la densité finale des composites, ce qui est préjudiciable pour les propriétés mécaniques.

Nous nous sommes interrogés sur l'intérêt éventuel des galactomannanes sur la cinétique de durcissement des composites : le pouvoir gélifiant de ces polymères permet-il de figer la terre plus rapidement au cours du séchage ? Peut-on en tirer partie pour démouler / décoffrer plus tôt ? Il s'avère que ce n'est pas le cas, dans les conditions expérimentales choisies ici.

Ainsi, en travaillant à consistance fixe, ce qui est une contrainte réaliste face aux exigences du chantier, il n'a pas été possible de mettre en évidence un intérêt notable de l'utilisation des galactomannanes dans l'élaboration de composites terre/biopolymères.

Plusieurs questions se posent auxquelles ce travail ne permet pas de répondre :

- Les protocoles d'élaboration choisis ont-ils réellement permis d'optimiser les interactions entre les argiles et les galactomannanes ?
- Si ces interactions étaient optimisées, ne pourrait-on pas espérer obtenir un gain sur les propriétés mécaniques malgré une baisse de densité ? Existe-t-il un compromis intéressant ?
- Si l'on travaillait à teneur en eau fixe, obtiendrait-on de meilleures propriétés mécaniques grâce à ces biopolymères ?
- Un biopolymère de masse molaire plus faible donnerait-il de meilleurs résultats ? Il existe peut-être une configuration idéale où les chaînes de polymère sont suffisamment courtes pour ne pas trop augmenter la demande en eau, mais suffisamment longues pour ponter les argiles entre elles et amener une cohésion.

Il serait donc intéressant d'aborder ce thème avec une approche différente, plus physico-chimique, qui apporterait sans doute plus de réponses et de pistes d'innovation :

- Mesurer des isothermes d'adsorption de biopolymères sur des argiles, en caractérisant différents systèmes : gommes de guar de différentes masses molaires ou chargées différemment, argiles de différentes natures, oxydes... Déterminer ainsi les conditions optimales pour créer des interactions fortes entre ces familles de matériau.
- Caractériser les microstructures obtenues.
- Utiliser des outils de caractérisation mécaniques plus fins que ceux utilisés ici : micro-indentation instrumentée, AFM, ...

7 Bibliographie

[Andreola2004]
[Dakia2010].
[Smidsrod2008].
[Zaman2004].
[Pollard2007]
[Wu2009]
[Risica2005]
[Wang2003]
[Parvathy2007]

ANNEXES

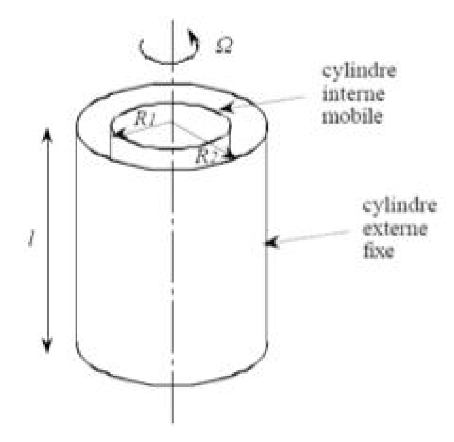
1 Matériel

1.1 Viscosimètres

Deux viscosimètres ont été utilisés pour réaliser les mesures de rhéologie :

- Haake VT 500/501
- Kinexus Malvern

(compléter caract. techniques, sensibilité,...)



Les deux systèmes sont à cylindres rotatifs (figure 21). Plus l'entrefer est grand, plus le viscosimètre peut mesurer des viscosités élevées.

Le liquide de viscosité η à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux (figure 21). La vitesse de rotation Ω du stator, le cylindre interne, est imposée. Le gradient de vitesse γ' au sein du fluide, encore appelé taux de cisaillement, est calculé par l'appareil en fonction des caractéristiques géométriques des deux cylindres. La contrainte de cisaillement τ est calculée à partir de la mesure du couple nécessaire au cisaillement. On peut alors tracer le rhéogramme τ=f(γ') et étudier le comportement du matériau étudié.

Modèle de Bingham.

Visco apparente = τ / γ' : moyenne sur un palier à vitesse constante, pour une valeur de γ' donnée.
Visco plastique = dτ / dγ' : extrapolation linéaire du rhéogramme entre 100 et 500 s-1.
Seuil de Bingham = ordonnée à l'origine de l'extrapolation linéaire.

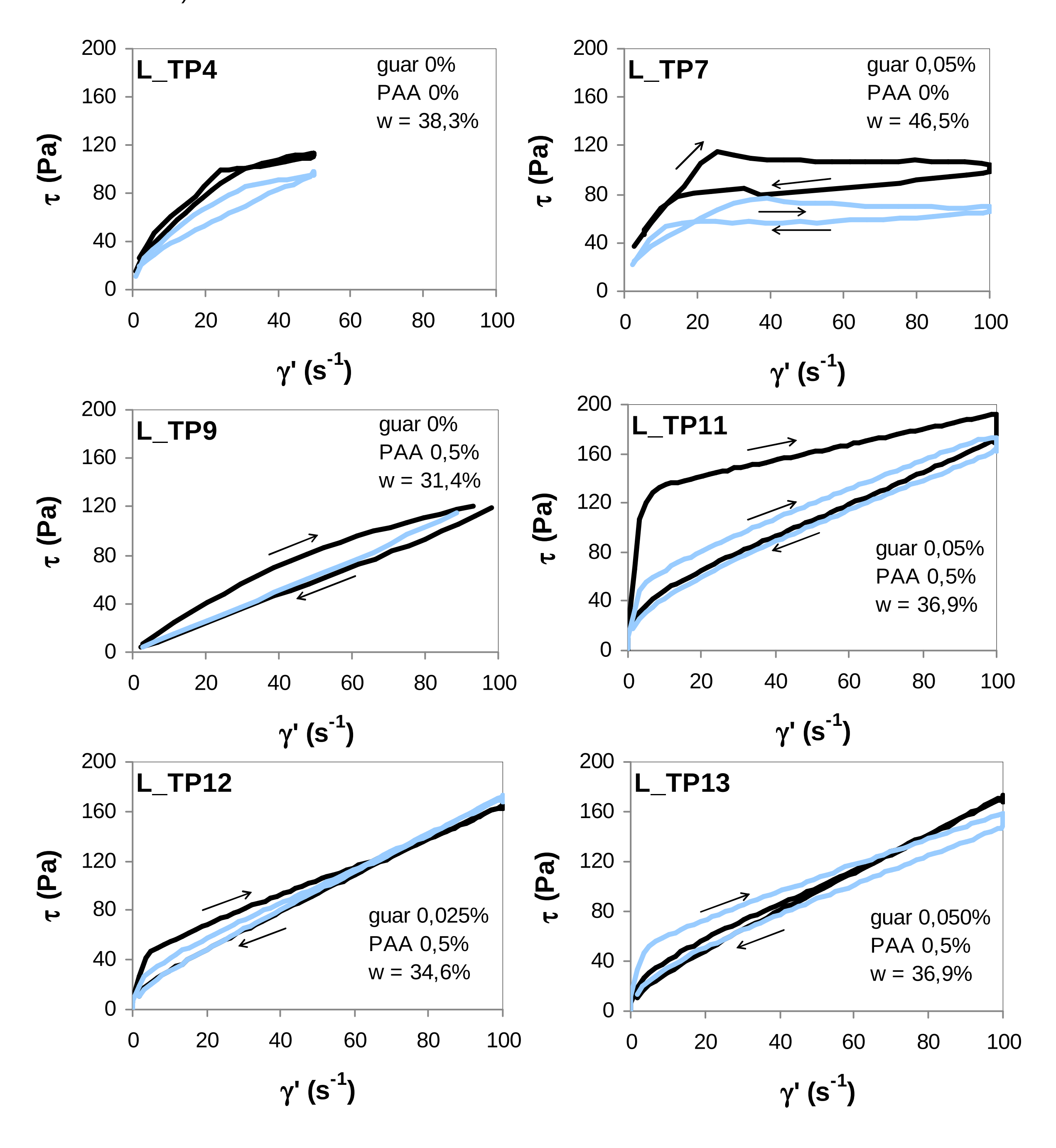
1.2 Table à chocs

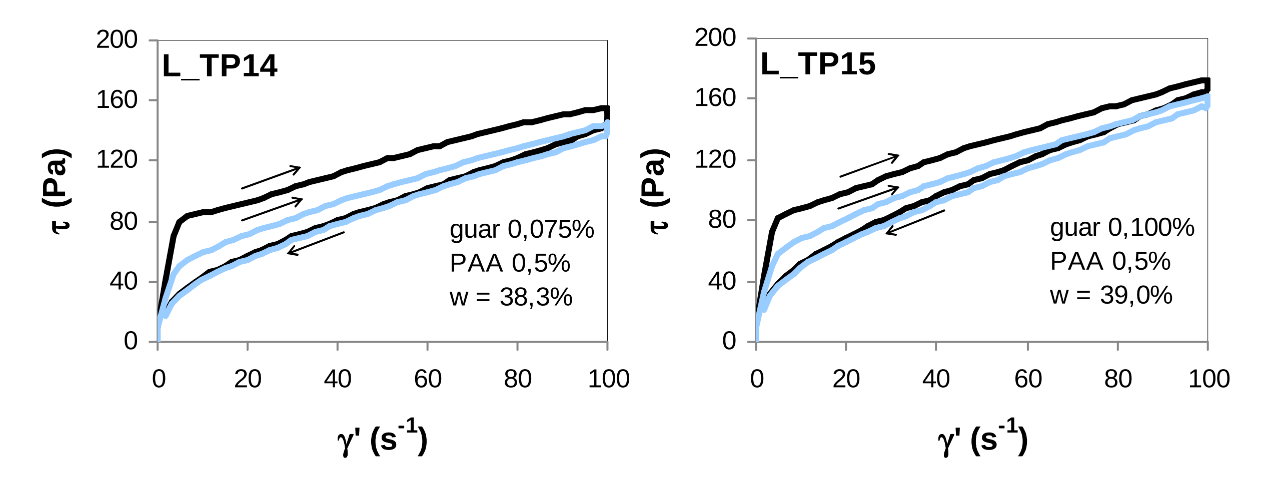
Cône : diam min 7cm, diam max 10cm, hauteur 5cm.
Table diam 22cm. Hauteur de chute : .

Humidifier la table à choc à l'éponge. Remplir le moule cônique sur la table à choc, araser, et démouler. Mesurer l'étalement à 5, 10, 15 coups avec le pied à coulisse.

2 Rhéogrammes des liants élaborés à consistance fixe

Certaines suspensions testées se trouvaient en limite de gamme de mesure du viscosimètre Haake : l'appareil n'arrivait pas à réaliser les mesures (arrêt de la rotation du cylindre intérieur en cours de cycle). Dans ce cas, le cycle de mesure a été modifié, la montée allant jusqu'à γ' = 50 s-1 (puis palier et retour à zéro).





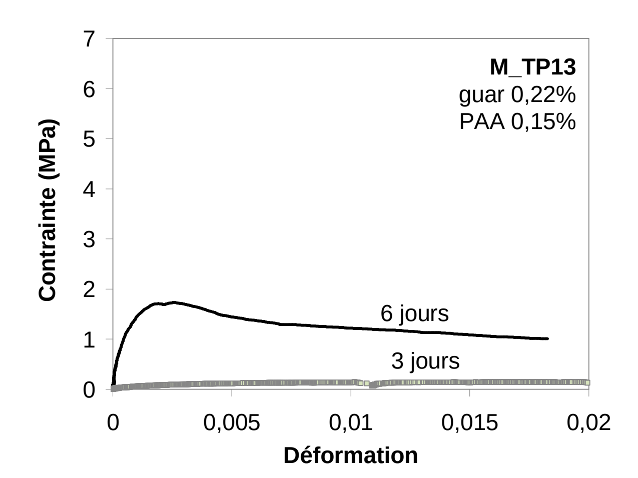
3 Comportement mécanique en compression uniaxiale des mortiers

M_TP7
guar 0%
PAA 0%
37 jours
10 jours
6 jours
3 jours
2 jours
Contrainte (MPa)
Déformation

M_TP8
guar 0%
PAA 0,15%
10 jours
6 jours
37 jours
3 jours
2 jours
Contrainte (MPa)
Déformation

M_TP9
guar 0,03%
PAA 0,15%
37 jours
10 jours
6 jours
3 jours
2 jours
Contrainte (MPa)
Déformation

M_TP11
guar 0,03%
PAA 0%
23 jours
6 jours
3 jours
2 jours
Contrainte (MPa)
Déformation


M_TP13
guar 0,22%
PAA 0,15%
Contrainte (MPa)
7
6
5
4
3
2
1
0
6 jours
3 jours
0
0,005
0,01
0,015
0,02
Déformation

ANNEXE 7

Livrable 8 – Valorisation des fines argilo-calcaires

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 8
Valorisation des co-produits de carrières de granulats : Mise au point de la formule d'un béton d'argile environnemental à base de fines argilo-calcaire

Décembre 2013



I. Objectifs

L'objectif de cette étude est de mettre au point une formule d'un béton d'argile à partir de fines argilo-calcaires et de granulats provenant des Carrières du Boulonnais pour réaliser les modules d'exposition dans la Maison des Marais actuellement en construction à Saint Omer dans le Pas-de-Calais. Ce projet est également l'occasion de réaliser un chantier pilote dans le cadre du projet BAE dont un des objectifs est de valoriser des coproduits de carrières en les transformant en matériaux de construction terre innovants.

Le chantier de ce futur équipement touristique emblématique du Pays de Saint-Omer a démarré en septembre 2012. La durée des travaux initialement prévue était de 18 mois, mais le chantier a pris du retard à cause des intempéries cette année. L'intervention de Caracol a été alors reportée à l'automne 2013.

Le cahier des charges pour le béton d'argile à formuler était le suivant :

Classe d'affaissement S4 au départ de la centrale avec un affaissement au cône d'Abrams visé de 180 mm,
Maintien de rhéologie d'environ 1h30 permettant de transporter le béton de la centrale au chantier[1] et de le transférer aux coffrages à l'aide d'une pompe,
Rc ≈ 1.5MPa.

En fait, les modules réalisés seront non-porteurs, mais ils contiendront des aquariums, des maquettes, des écrans, etc. Le matériau doit alors présenter une bonne qualité de surface et une robustesse notamment au niveau des arêtes. De plus, les modules commandés comportent plusieurs strates présentant des teintes différentes. Il faut trouver un moyen simple et efficace de réaliser des nuances.



Perspective intérieure de la Maison du Marais.

[1] Le trajet de la centrale initialement prévue (à Marquise) à Saint Omer prend environ 45 minutes.

II. Ajout du ciment

Le projet BAE visait à transférer d'une part la technologie des superplastifiants destinés aux bétons hydrauliques afin de mettre en œuvre la terre à l'état liquide et d'autre part le Direct Coagulation Casting (DCC) de l'industrie céramique afin de solidifier la terre après coulage par coagulation des argiles. L'étude de la fluidification menée à l'INSA a donné les résultats escomptés. Quel que soit le dispersant utilisé, les réductions de viscosités obtenues étaient importantes. Par contre, le problème de la rigidification s'est révélé nettement plus ardu, avec des résultats décevants pour l'instant. Le phénomène de gélification suite à une modification du pH et de la force ionique n'est pas suffisamment important pour permettre un débanchage rapide. Il a été alors décidé d'ajouter une faible quantité de ciment portland afin de pouvoir décoffrer le béton coulé plus rapidement.

III. 1ère étape : Formulation avec les granulats et les adjuvants SIKA disponibles à la centrale (avec Mlle Lucie Couvreur chez Caracol)

Cependant, l'introduction du ciment entraîne une augmentation du pH de la solution interstitielle et ainsi une modification de la viscosité et du comportement rhéologique du système. En effet, l'étude réalisée en 2011 à l'INSA a montré pour l'AC0100 une forte augmentation de la viscosité pour les pH supérieurs à 12. Finalement, la mise au point du béton d'argile à base d'AC 0100 et de dispersants disponibles à la centrale (provenant de la société SIKA) s'est montrée plus difficile contrairement à ce qu'on pouvait penser au début. Aucune formulation fiable n'a été déterminée lors du stage de Mlle Lucie Couvreur. Les % d'adjuvant suggérés dans son plan d'expérience étaient trop importants et inacceptables d'un point de vue économique.

IV. 2ème étape : Formulation avec le Pozzolith 390N (BASF) (avec Mlle Lucie Couvreur chez Caracol)

Mlle Couvreur a continué à travailler sur la formulation du béton d'argile. Après une discussion téléphonique avec un conseiller BASF, nous lui avons suggéré d'employer le Pozzolith 390 N à base de lignosulfonates. La courbe granulaire du béton présentée sur la figure 1 a été établie au laboratoire CB lors de sa venue le 15 octobre 2012.

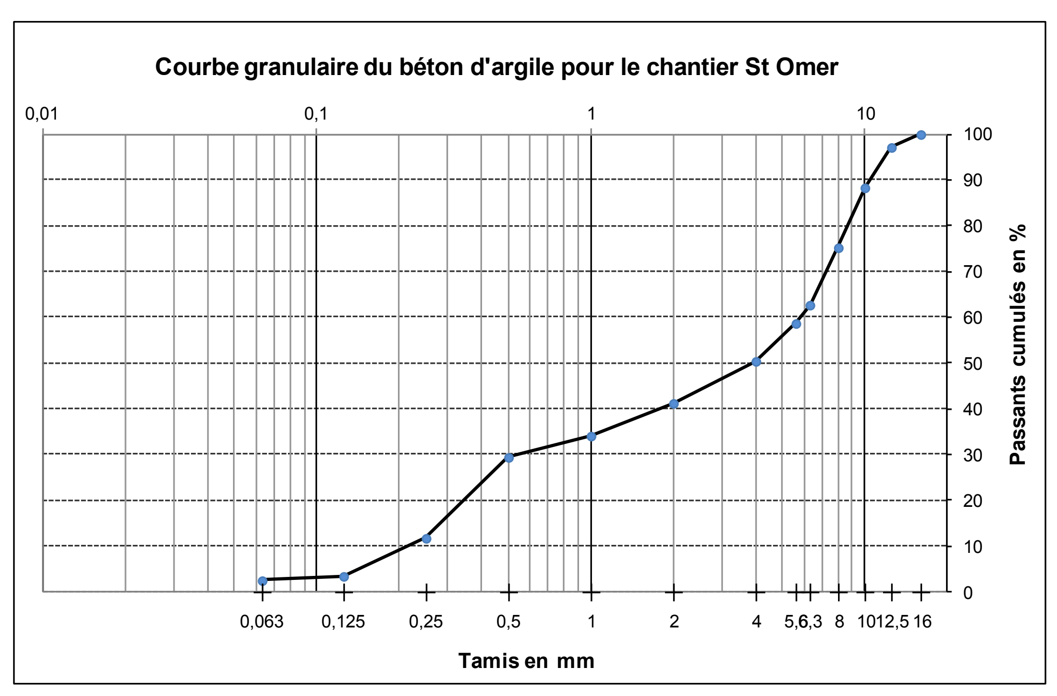


Figure 1.

A l'issue de son étude, Mlle Couvreur nous a communiqué la formule mentionnée dans le tableau suivant.

Tableau 1.

Identification	**Formule proposée par Caracol**	**Formule recalculée pour 1m^3**
CEM I 52,5N CE NF Dannes	98,8 kg	93 kg
AC 0100	241,7 kg	227 kg
SS1204	465,6 kg	437 kg
A5	465,6 kg	437 kg
GL0412	916,1 kg	859 kg
Pozzolith 390N	2,5 kg (0,73%)	2,3 kg (0,71%)
Eau efficace	234,8 kg	224 kg
Eau absorption granulats	12 kg	9 kg

Cette formule nécessitait une petite correction du volume et de la quantité d'eau d'absorption des granulats. Nous avons essayé de reproduire cette formule au laboratoire CB selon le protocole précisé en Annexe 1, malheureusement sans succès. Afin d'obtenir l'affaissement au cône d'Abrams de 180 mm, nous avons été obligé d'ajouter presque 23L d'eau en plus. Après cette correction, le béton était non-collant et facile à mettre en œuvre. Les résistances en compression étaient alors inférieures à celles annoncées par Caracol et au-dessous du seuil de détection de notre presse destinée aux bétons ordinaires et à hautes performances. La masse volumique du béton durci était de 2240 kg/m^3.

V. 3ème étape : Augmentation du dosage en Pozzolith 390N

Afin d'améliorer les performances mécaniques, nous avons décidé d'augmenter la teneur en dispersant en baissant la quantité d'eau. Nous avons également ajouté un pigment brun pour voir l'effet du colorant sur les caractéristiques du béton à l'état frais et à l'état durci. Les formules, ainsi que les propriétés des bétons à l'état frais sont précisées dans le tableau 2. Ces bétons ont également présenté des résistances en compression non détectables par notre presse.

Tableau 2.

Identification	**Formule avec pigment**	**Formule sans pigment**
	kg/m^3	**kg/m^3**
CEM I 52,5N CE NF Dannes	90	90
AC 0100	225	225
SS1204	438	436
A5	438	436
GL0412	862	858
Pozzolith 390N (1,27% m.l)	4,0	4,0
Pigment SIKA Brun 2615 (1,9% m.l)	-	6
Eau efficace	224,5	225
Eau absorption granulats	9	9
Affaissement au cône d'Abrams, mm	166	175
Masse volumique du béton frais, kg/m^3	2313	2317
Masse volumique du béton durci à 28 jours, kg/m^3	2209	2225

VI. 4ème étape : Recherche d'un meilleur dispersant (essais MBE)

Nous avons alors décidé de tester d'autres dispersants destinés aux bétons traditionnels. Nous avons appliqué la méthode de mortier de béton équivalent (MBE) qui permet à partir d'une formule de référence d'évaluer l'efficacité de différents adjuvants d'une même famille (plastifiant réducteur d'eau, superplastifiant ou haut réducteur d'eau) et de déceler une éventuelle incompatibilité (raidissement brutal par exemple). Le but est de diminuer le nombre de gâchées de béton qui sont plus lourds à réaliser.

Les principes de méthode de mortier de béton équivalent sont rappelés en annexe 2. Calculer un MBE consiste à remplacer les graviers du béton par du sable dont la surface développée des grains est égale à celle du gravier que l'on a ôté. Nous avons alors substitué les gravillons calcaires GL0412 par une quantité de sable SS1204 présentant la même surface granulaire et la même nature minéralogique. Les quantités de ciment, d'AC 0100 et d'eau sont restées inchangées. Dans un premier temps, nous avons comparé les adjuvants pour un dosage de 1,27%. Puis, nous avons décidé d'étudier l'influence du dosage de certains dispersants.

Afin de déterminer la consistance du béton frais, l'essai d'affaissement est réalisé au moyen du classique cône d'Abrams. Du fait de la diminution du volume de matériau représentatif, un mini-cône est utilisé pour les MBE. Compte tenu de la grande fluidité de ces matériaux lorsqu'ils sont adjuvantés, c'est l'étalement qui est mesuré et non plus l'affaissement.

Les formules et les valeurs d'étalement de nos essais sont détaillées respectivement dans les tableaux 3 et 4. Pour le dosage de 1,27%, le Pozzolith s'est révélé le plus efficace. Le Plastiment 22 S et le Viscocrete Temp 10 ont été classés respectivement à la deuxième et la troisième place. Afin d'avoir une alternative en cas de problème d'approvisionnement, ainsi que pour confirmer les résultats obtenus sur les mortiers MBE, nous avons décidé de réaliser les bétons avec ces deux adjuvants.

Tableau 3.

Identification	**Formule béton**	**Formule MBE**
	kg/m^3	**kg/m^3**
CEM I 52,5N CE NF Dannes	90	90
AC 0100	225	225
SS1204	438	467
A5	438	438
GL0412	862	-
Pozzolith 390N (1,27% m.l.)	4,0	4,0
Eau efficace	225	225

Tableau 4.

Dispersant	**Composition**	**Dosage, % m.l**	**Etalement du mortier MBE, mm**
Plastifiants			
Pozzolith 390 N (BASF)	lignosulfonate polymer	1.27	220
Sikaplast techno 7 (SIKA)	polycarboxylates modifiés	1.27	165
Plastiment 22 S (SIKA)	lignosulfonate modifié	1.27	205
Cimplast 115 (SIKA AXIM)	gluconate de sodium	1.27	Non mesuré, à l'œil pas assez fluide
Plast CER (Chryso)		1.27	Non mesuré, à l'œil pas assez fluide
Plast Omega 132(Chryso)	polycarboxylates modifiés	1.27	Non mesuré, à l'œil pas assez fluide
Superplastifiants			
Optima 175 (Chryso)	polycarboxylate et phosphonate modifiés	1.27	175
Optima 350 (Chryso)	polycarboxylates modifiés	1.27	Non mesuré, à l'œil la fluidité est inférieure à celle avec le Pozzolith
Tempo 12 (SIKA)	copolymère acrylique	1.27	180
Tempo 10 (SIKA)	copolymère acrylique	1.27	198
Tempo 10 (SIKA)	copolymère acrylique	1.64	242

VII. Bétons avec le Plastiment 22 S et Tempo 10

La formule avec le Plastiment 22 S nécessitait un peu plus d'eau que celle avec le Pozzolith 390N pour donner le même affaissement. Il est à noter que les deux bétons étaient non-collants et agréables à travailler.

Tableau 5.

Identification	**Formule avec le Plastiment 22 S**	**Formule avec le Tempo 10**
	kg/m^3	**kg/m^3**
CEM I 52,5N CE NF Dannes	90	90
AC 0100	225	225
SS1204	438	441
A5	438	441
GL0412	862	868
Adjuvant	4,1 (1.3%)	5,1 (1,63%)
Eau efficace	232	220
Affaissement au cône d'Abrams, mm A T_0 A T_{1h}	178	186 149
Masse volumique du béton frais, kg/m^3	2300	2301

Malheureusement, l'augmentation de la teneur en Tempo 10 de 1.27 à 1.63% a permis de réduire très peu la quantité d'eau de gâchage. De plus, le béton avait tendance à perdre son ouvrabilité dans le temps. Au bout d'une heure, la consistance passe de la classe S4 à S3. La durée de maintien de rhéologie semble être insuffisante pour ce chantier.

VIII. Changement du ciment et modification de la formule avec le Pozzolith 390N suite à la fermeture de la cimenterie à Dannes

Nous avons appris en mars 2013 que la cimenterie de Dannes serait fermée et la centrale de béton de Marquise serait basculée en ciment de Lumbres à partir de juin 2013. Nous avons dû confirmer la compatibilité du ciment CEMI 52,5N fabriqué à Lumbres avec le Pozzolith 390 N. A cette occasion, nous avons encore légèrement augmenté le dosage de l'adjuvant en baissant la quantité d'eau en espérant obtenir de meilleures performances mécaniques. La formule et l'ensemble des résultats sont présentés dans le tableau 6. Il est à noter que cette fois, les cubes ont été écrasés à l'Université d'Artois. Les résistances obtenues satisfont le cahier des charges. Cette formule a ainsi été retenue pour le chantier de Saint Omer.

Tableau 6.

Identification	Formule
	kg/m^3
CEM I 52,5N CE NF Lumbres	90
AC 0100	225
SS1204	439
A5	439
GL0412	864
Pozzolith 390N (1,4% m.l.)	4,5
Eau efficace	217
Affaissement au cône d'Abrams, mm A T_0 A T_{1h}	 169 161
Masse volumique du béton frais, kg/m^3	2313
Masse volumique du béton durci à 28 jours, kg/m^3	2209
Rc sur cubes 15x15 après 35j de cure, MPa	4,0
Rc sur cubes 15x15 après 28j de cure et 7j de séchage à 20°C, MPa	3,6

IX. Réalisation de murs à l'INSA

L'entreprise Caracol a souhaité réaliser les essais à l'échelle 1 à l'INSA afin de valider la formule et estimer le retrait et les résistances mécaniques du béton. Il a alors été décidé de couler, les 15 et 16 avril 2013, deux murs aux dimensions suivantes : L = 1m, E = 0,3m et H = 1m.

Ces deux jours d'essais se sont bien déroulés. Quatre gâchées de 170l ont été fabriquées dans la bétonnière. Avant la vidange du béton dans la brouette, un essai d'affaissement a été fait afin de contrôler la consistance du béton. Le remplissage des coffrages en bois a été effectué manuellement à la pelle, puis le mélange a été vibré à l'aide d'une aiguille vibrante. Les compositions de chaque gâchée et les résultats du slump test sont résumés dans le tableau 7.

Tous les bétons ont présenté l'ouvrabilité souhaitée (classe S4), mais la quantité d'eau a varié d'une gâchée à l'autre. Ceci pourrait être lié :

- à l'évolution de l'humidité des granulats (les humidités des sables ont été contrôlées avant la mise en sacs, celle du gravillon a été établie au début de chaque journée d'essai),
- à l'hétérogénéité des mélanges dans la bétonnière (lors du déversement du premier béton dans la brouette, nous avons vu quelques morceaux plus secs ; ainsi pour la suite, les bétons ont été mélangés avec la pelle avant la vidange),
- à la variation de l'AC 0100 (en effet, en majorité l'ancien lot a été utilisé, juste une trentaine de kg de la nouvelle fabrication (donc avec une humidité très faible) a été employée).

Tableau 7

Humidité, %				
	1er jour		2ème jour	
SS1204	6,8	6,8	6,8	6,8
A5	4,56	4,56	4,56	4,56
GL0412	1,61	1,61	1,15	1,15
Composition, kg/m^3				
	Gâchée 1	Gâchée 2	Gâchée 3	Gâchée 4
CEM I 52,5N CE NF	93	93	93	93
AC 0100	225	225	225	225
SS1204	439	439	439	439
A5	439	439	439	439
GL0412	864	864	864	864
Pozzolith 390N	4,5 (1.4% m.l)	4,5 (1.4% m.l)	4,5 (1.4% m.l)	4,5 (1.4% m.l)
Eau efficace	218	235	218	213
Slump	181 mm	186 mm	204 mm	197 mm

Le décoffrage a eu lieu une semaine après. Les murs ont ensuite été emballés dans du plastique de type 'Cellofrais' afin d'optimiser l'hydratation du ciment en limitant l'évaporation. La durée de cure était d'environ 1 mois.

Il est à noter que les murs présentaient une bonne qualité de surface (presque pas de bullage, pas de poudrage, une jolie teinte, voir photo 2).



Photo 2.

X. Conclusions

Cette étude a porté sur la formulation du béton d'argile pour la réalisation des modules d'exposition dans la Maison des Marais de Saint Omer. Ce projet est l'occasion de réaliser un chantier pilote dans le cadre du projet BAE dont un des objectifs est de valoriser des coproduits de carrières en les transformant en matériaux de construction terre innovants. Les matériaux utilisés sont alors les fines argilo-calcaires issus du lavage des granulats (AC 0100), les sables et les gravillons locaux.

Pour ce travail de formulation, il a été décidé d'ajouter une faible quantité de ciment afin de pouvoir décoffrer le matériau plus rapidement. Certes, la présence de ciment diminue le temps nécessaire pour le débanchage, mais influence le comportement rhéologique de l'AC 0100 en rendant sa fluidification plus difficile. Afin de déterminer une formulation optimale, plusieurs dispersants ont été testés. Parmi tous les adjuvants utilisés, le Pozzolith 390N s'est révélé le plus efficace. Une formulation répondant au cahier des charges a alors été établie avec cet adjuvant. Elle a été ensuite validée à l'échelle 1.

Annexe 1
Procédure de confection des bétons

Procédure de malaxage :

Les bétons ont été confectionnés par gâchée de 35L, toujours selon le même protocole.

Les matériaux sont classiquement introduits dans le malaxeur par ordre de taille décroissante : d'abord le gravillon 04/12, puis les sables et à la fin l'AC0100 et le ciment. L'ensemble est malaxé à sec pendant 2 minutes. L'eau est ensuite introduite. La teneur en eau dans les granulats est prise en compte pour compenser la quantité d'eau à ajouter au mélange de béton. L'ensemble est alors malaxé pendant 1 minute. L'adjuvant est ajouté conformément à sa fiche technique soit dans l'eau de gâchage soit en différé à la surface du béton pré-mouillé. L'ensemble est alors malaxé pendant 3 minutes. Ensuite, afin de vérifier si l'ouvrabilité du béton est conforme à l'ouvrabilité souhaitée, la mesure de l'affaissement au cône d'Abrams (plus communément appelé le slump-test) est réalisée. Dans le cas de l'ouvrabilité souhaitée (S4), le béton est déversé dans la brouette. Dans le cas contraire, une quantité d'eau supplémentaire ou d'adjuvant est ajoutée et le béton est mélangé.

Mise en place :

La mise en œuvre du béton dans les moules cubiques15x15 s'est faite en deux couches suivie d'un piquage et d'une vibration de 20 secondes sur la table vibrante. Une fois remplis, les moules ont été recouverts d'un film plastiques pour éviter l'évaporation de l'eau. Le démoulage a été effectué à 7 jours, mais il faut signaler que les bétons avec le Pozzolith 390 N (quel que soit le dosage) étaient déjà durs le lendemain.

Cure :

Après le démoulage, chaque échantillon a été placé dans un sac en plastique.

Annexe 2
Les principes de la méthode MBE

Les principes de la méthode MBE

La méthode de calcul des MBE a été développée dans le cadre du projet national Calibé pour résoudre des problèmes liés à l'usage de bétons adjuvantés, certains de ces matériaux présentant un raidissement prématuré, paralysant le déroulement du chantier. Elle consiste à concevoir, à partir d'une composition de béton, un mortier, dit mortier de béton équivalent (MBE), dont les propriétés rhéologiques sont corrélables à celles du béton. Le but est de diminuer le nombre de gâchées de béton.

Le calcul des MBE est basé sur deux réflexions permettant de penser que ce sont les surfaces de contact des constituants qui importent, plutôt que leur volume :

- La première découle du fait que l'ouvrabilité d'un béton provient de la façon dont ses constituants arrivent à « glisser » les uns sur les autres pour s'écouler.
- La seconde a pour l'origine la chimie de la prise, les hydrates se formant plutôt au niveau des interfaces (ici : gravier/pâte, Fig.1)

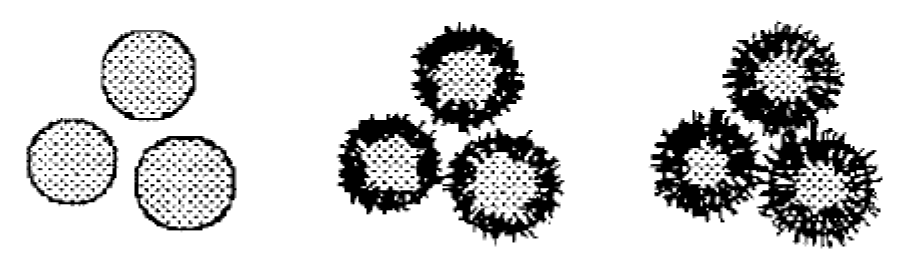


Figure 1 : Formation d'hydrates à la surface des granulats [Acker, 1988].

Calculer un MBE consiste ainsi à remplacer les graviers du béton par du sable dont la surface développée des grains est égale à celle du gravier que l'on a ôté.

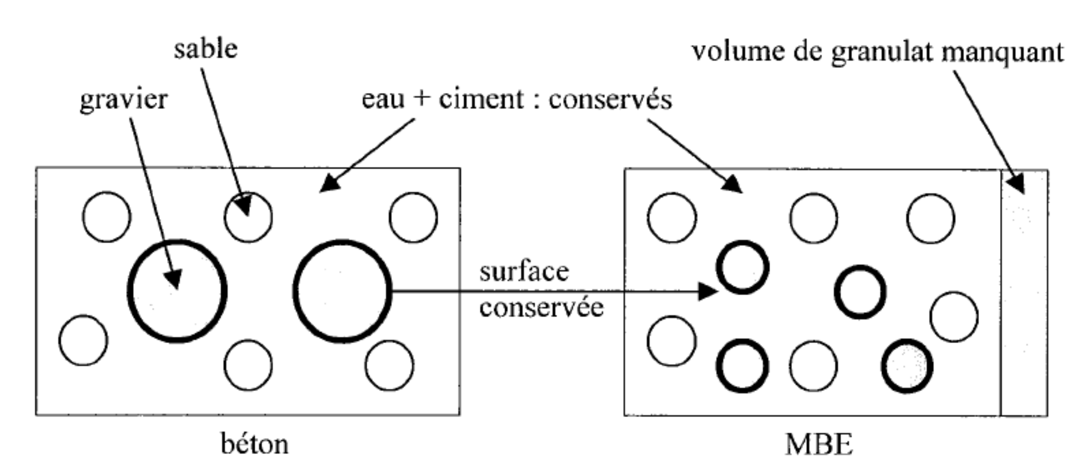


Figure 2 : Passage du béton au MBE

Lorsque l'on passe de la formulation d'un béton à celle d'un MBE (Fig.2) :

- L'étendue granulométrique est diminuée (Fig.2), ce qui conduit à une augmentation des distances intergranulaires.

- Les graviers du béton sont remplacés par du sable de même surface. Le rapport surface/volume des petites particules étant plus élevé que pour les grandes (cf. S/V=3/r, avec r=rayon de la sphère), le gravier est remplacé par une masse moindre de sable. Indépendamment de l'air (non contrôlable), la capacité calorifique du MBE est alors plus faible que celle du béton associé, alors que la chaleur d'hydratation produite est conservée (mêmes quantités d'eau et de ciment). Leurs réactions de prise seront ainsi plus thermoactivées que celles des bétons.
- On peut penser qu'il existe un lien entre la fluidité initiale des bétons et celle des MBE associés, le volume d'eau et les surfaces de ciment et de granulats étant conservées. Cet aspect a d'ailleurs été vérifié lors du projet Calibé. Cent bétons (allant du B25 au B40, e/c compris entre 0,44 et 0,64), et 1200 MBE, utilisant 30 adjuvants différents (plastifiants, superplastifiants, hauts réducteurs d'eau), ont été fabriqués. Les essais ont été réalisés au moyen du classique cône d'Abrams pour les bétons. Un mini-cône a par contre été utilisé pour les MBE, du fait de la diminution du volume de matériau représentatif (fig.3).

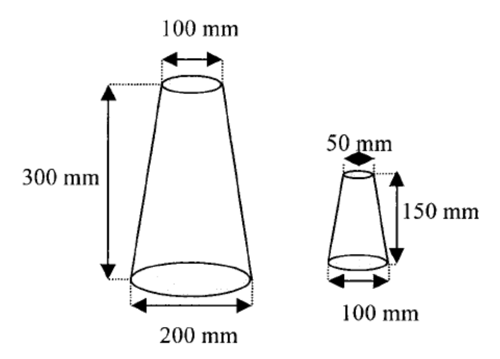


Figure 3 : Cône d'Abrams et mini-cône

Dans le cas des MBEs, c'est l'étalement qui a été mesuré et non plus l'affaissement, compte tenu de la grande fluidité de ces matériaux lorsqu'ils sont adjuvantés. Une corrélation linéaire a alors été trouvée entre l'affaissement des bétons et l'étalement des MBE (figure 4), sur une durée de 90-120 min (1 mesure toutes les 15 min). Toutefois, la droite obtenue varie selon les formulations testées et selon les températures de coulée. Les coefficients de détermination sont compris entre 0,72 (plutôt mauvais) et 0,99 (bonne corrélation) [1].

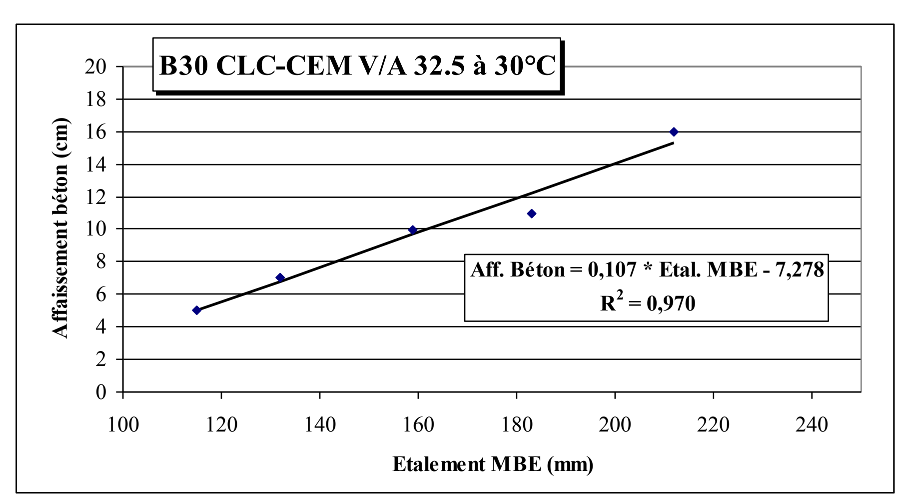


Figure 4 : Corrélation linéaire entre affaissement au cône et étalement au mini-cône

Domaines d'utilisation

Influence de l'adjuvantation

Une corrélation établie à partir d'une formule de référence permet d'évaluer l'efficacité de différents adjuvants d'une même famille (plastifiant réducteur d'eau, superplastifiant ou haut réducteur d'eau) et de déceler une éventuelle incompatibilité (raidissement brutal par exemple). Il est donc possible d'étudier avec la MBE l'influence du dosage d'un adjuvant ou de comparer l'efficacité de ces différents adjuvants. Toutefois la droite de corrélation n'est pas universelle et doit être déterminée expérimentalement pour chaque composition. Il est également possible de simuler sur MBE l'incidence du mode d'introduction de l'adjuvant en centrale.

Influence de la température

Il est possible, à partir d'une droite de corrélation établie en laboratoire à 20°C (béton et MBE à 20°C), d'anticiper le comportement rhéologique de ce béton produit à une température comprise entre 10°C et 30°C par des mesures sur MBE avec un risque d'erreur limité à ± 3 cm sur l'affaissement du béton par exemple.

Les formules dérivées

Une corrélation établie à partir d'une formule de référence permet d'estimer l'affaissement des bétons des formules dérivées (variation des quantités de ciment, d'eau, de granulats ou d'adjuvants par rapport à la formule de référence) et ainsi évaluer la sensibilité d'une formulation en termes de fabrication [2].

Limites d'emploi

Lorsque la nature minéralogique du sable et des gravillons est différente et que ces derniers contiennent une quantité importante d'éléments inférieurs à 5 mm et tout particulièrement des fines, le principe de formulation du MBE n'est plus applicable. En effet, dans le MBE, on remplace les éléments fins des gravillons par une quantité

de sable présentant la même surface granulaire. Or, des éléments fins calcaires n'ont pas du tout la même réactivité chimique qu'un sable siliceux. Dans ce cas, le MBE n'est plus représentatif du mortier du béton. Pour cela, lorsque les gravillons contiennent une quantité de fines importantes, il convient de tamiser les gravillons au tamis de 5 mm et d'inclure ces éléments dans le MBE. La correction en sable permettant d'obtenir la même surface granulaire sera dans ce cas calculée uniquement sur les éléments des gravillons supérieurs à 5 mm.

Littérature :

[1] Michaël Dierkens « Mesures rhéologiques et modélisation de matériaux en cours de prise » thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, janvier 2005

[2] A. Schwartzentruber et C. Catherine « La méthode du mortier de béton équivalent (MBE) – Un nouvel outil d'aide à la formulation des bétons adjuvantés, Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 33, October 2000, pp 475-482

[3] Résultats et recommandations du projet national Calibé. La maîtrise de la qualité des bétons. Chapitre 5 : La méthode du mortier de béton équivalent (MBE)

[4] O. Haddad, Salima Aggoun, L. Nachbaur « Extension de la méthode mortier béton équivalent aux bétons autoplaçants. » Revue *Annales du bâtiment et des travaux publics. (FRA).* Source bibliographique *n° 5, oct. 2005.- pp. 13-17*

ANNEXE 8

Livrable 9 – Bétons d'argile : expérimentations et chantiers pilotes

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier

Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)



Livrable 9
Bétons d'argile : nouveaux matériaux, expérimentations et chantiers pilotes

Décembre 2013



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 9
Bétons d'argile : nouveaux matériaux, expérimentations et chantiers pilotes

Sommaire

1 - Résumé

2- Récapitulatif des actions menées

- Réunions préparatoires
- Festival Grains d'Isère 2011
- Essais et formulations 2011
- Prélèvements sur chantiers
- Essais et formulations 2012
- Festival Grains d'Isère 2012
- Tests Comparatifs
- Transfert technologique
- Essais et fromulations 2013
- Festival Grains d'Isère 2013
- Chantier pilote
- Atex de type B

3 - Chantiers

- Chantier référend dalle : Haute Luce (73)
- Chantier référend dalle : Laussane (Suisse)
- Chantier référend rénovation : Vinay (38)
- Chantier référend rénovation : Paladru (38)
- Chantier référend mur : Sassenage (38)
- Chantier Pilote : Le musée des marais de St Omer.
  projet
  prototype
  essais et formulation
  mise en oeuvre

4 - Matériaux et produits

- béton d'argile pour dalle
- béton d'argile pour murs porteurs
- béton d'argile allégé, mégabloc allégé
- béton d'argile pour placoterre

5 - Conclusion



Décembre 2013

1- RESUME

Depuis le lancement du programme BAE, nous nous sommes fortement impliqués dans la réalisation de différents projets en lien avec nos partenaires. Ce rapport relate quels ont été les points forts de l'année 2011 à la fin de l'année 2013.

Plusieurs rencontres ont eu lieu avec les différents laboratoires et nous ont amené à participer à différents essais et aux festivals Grains d'Isère (2011,12,13). Ce festival, reconduit chaque année, nous a permis de poursuivre les ateliers d'expérimentation, la fabrication de prototypes et les échanges entre membres du projets. Plusieurs produits et matériaux «terre» sont sortis de ces différents essais et expérimentations.

Parallèlement, Caracol dynamise son activité de recherche en accueillant plusieurs élèves de l'INSA en stage au sein de l'entreprise. Les essais réalisés visent à optimiser des bétons d'argiles issus de différentes terres. En modifiant leur formulation sur des petits volumes, leurs propriétés peuvent être améliorées en terme de résistance mécanique et de facilité de mise en oeuvre. Les produits conçus sont testés sur des chantiers afin de vérifier leur viabilité à plus grande échelle. Pour les caractériser, un protocole de prélèvement sur chantier a été mis au point, afin de pouvoir contrôler efficacement la qualité des ouvrages réalisés et d'échanger avec les partenaires scientifiques

Enfin, la réalisation d'un chantier pilote «le musée des marais de St Omer», a permis de concrétiser une partie des recherches menées au sein du programme BAE. En effet, nous avons pu, en collaboration avec les Carrières du Boulonnais, concevoir et mettre en oeuvre un béton d'argile environnementale en utilisant les process du béton de ciment (carrière, centrale à béton, camion toupis...), ce qui represente une première au niveau national.

A la fin du programme BAE, nous tirons un bilan positif des actions menées, tant sur le plan des avancées techniques que concernant les relations avec les autres partenaires.



2- ACTIONS MENEES

Réunions préparatoires



Les 13 et 14 janvier 2011, l'ensemble des partenaires du projet BAE se sont retrouvés aux Carrières du Boulonnais pour une réunion préparatoire avec présentation du projet, du rôle de chacun et d'un planning des recherches. Cette réunion s'est conclue par une visite des carrières et plus particulièrement des process de lavage des roches calcaires dont sont issues les fines argilo-calcaires (FAC). Les FACs sont une des terres caractérisées et utilisées dans le cadre du projet BAE.

Le 23 mars 2011, nous nous sommes réunis (CRATerre, INSA, ENTPE et Caracol) pour préparer et définir la réalisation d'échantillons lors du festival Grains d'Isère 2011. Deux autres réunions ont eut lieu en amont de ce festival pour cadrer les protocoles d'essais.

Festival Grains d'Isère 2011



Du 25 mai au 1er juin 2011, Caracol à réalisé différents échantillons sous forme de murets de 1m/1m/0.25m. Les matériaux mis en oeuvre sont différents bétons de terre (pisé, béton d'argile stabilié et béton de terre chanvre). Le bloc de pisé sert de référent et les murets suivants sont issus de formulations établies par l'ENTPE. Chaque muret a fait l'objet de prélèvements sous forme de carottage, l'objectif étant de tester à échelle 1 différentes formulations (mise en ouevre, temps de séchage, décoffrage...) puis de les tester à l'ENTPE pour étudier les caractéristiques des produits une fois sec.

La réalisation de ces échantillons pendant le festival Grains d'Isère a permis de communiquer auprès du public sur les objectifs de cette recherche sur les béton d'argile.

Essais et formulations 2011



Pour différents projets de construction, Caracol formule des bétons d'argile pour la réalisation de dalle et de mur porteur. Les terres utilisées pour ces différentes applications sont les mêmes que celles caractérisées pour le projet BAE, c'est à dire les FACs de la carrière du Boulonnais et la terre de Brézins produite par Akterre. Toutes les formulations et essais font l'objet d'un protocole établi avec l'aide de CRATerre, l'INSA et l'ENTPE afin de pouvoir comparer les différentes études.

Le principe des ces différentes formulations est basé sur une étude granulométrique pour modifier le squelette granulaire de nos produits suivant la mise en oeuvre (coulé puis vibré). Nous stabilisons nos mélanges pour permettre une prise rapide.
Dans le cadre de ces essais un étudiant en 5ème année de l'INSA a effectué un stage rémunéré de 4 mois au sein de Caracol. Les produits développés sur ces 4 mois sont :

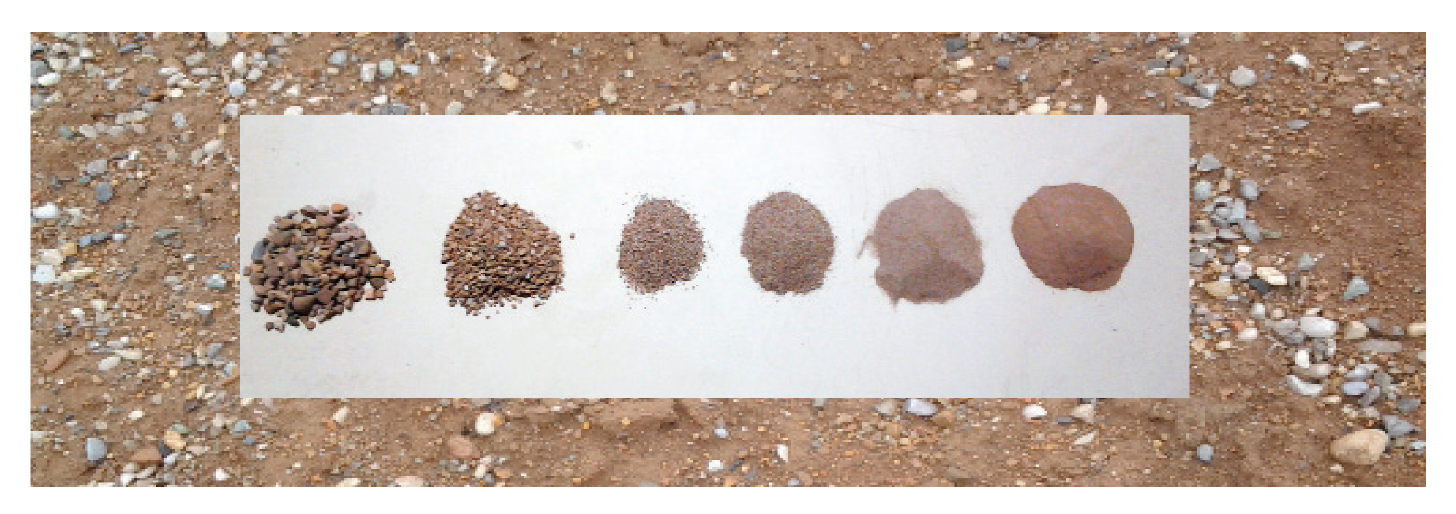
- un béton d'argile stabilisé au platre pour enrobage de tuyau chauffant.
- un béton d'argile stabilisé au ciment pour dalle et mur porteur.

Prélèvements sur chantiers



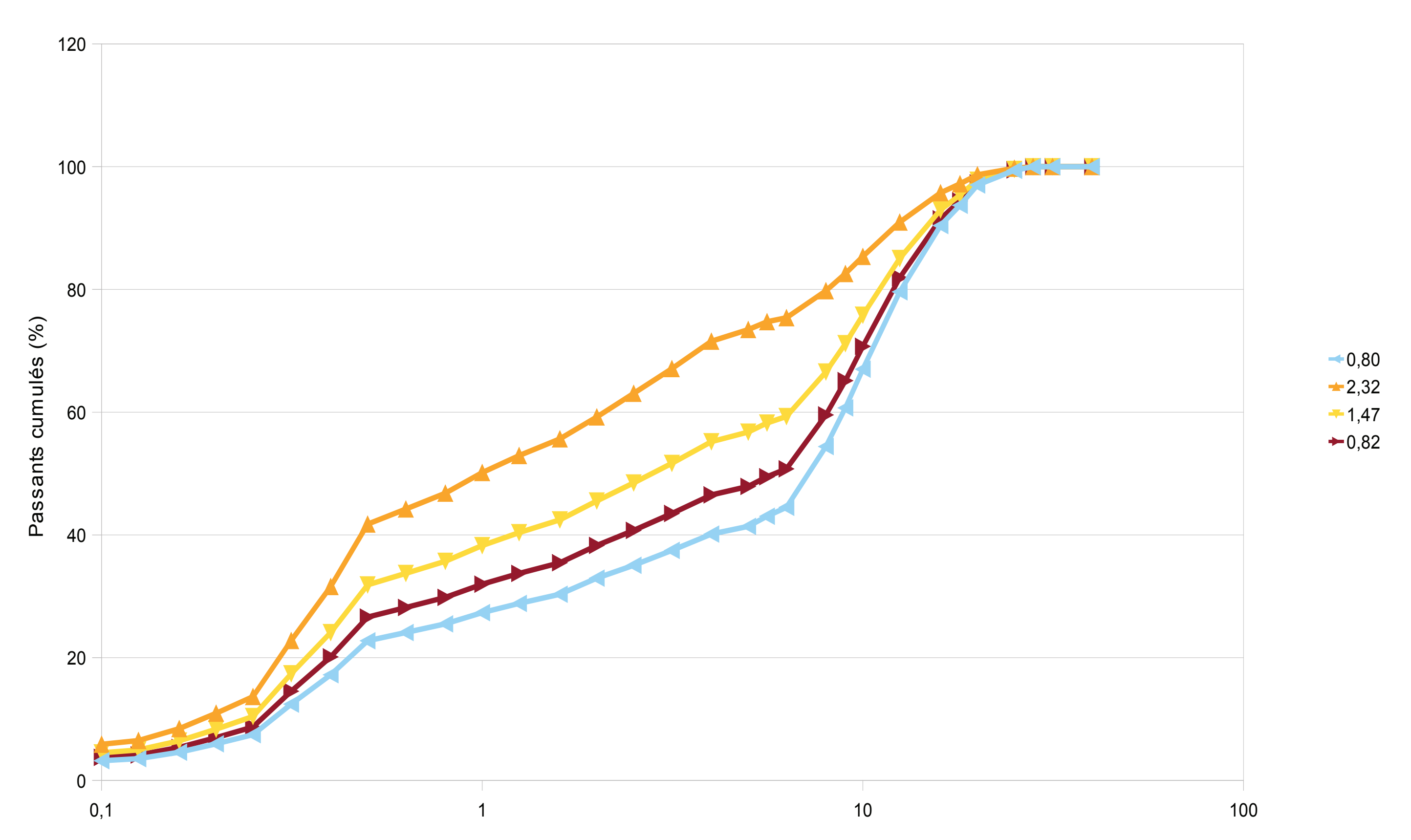
Trois chantiers ont fait l'objet de prélèvements spécifiques avec un protocole établi par Lionel Ronsoux (doctorant INSA-ENTPE). Dans un premier temps des prélèvements sous forme de murets et de carrotages ont été effectués pour valider la similitude entre une mise en oeuvre type «réelle» (le muret) et les carrotages type laboratoire. Ces échantillons sont par la suite analysés et testés dans les universités partenaires pour compléter les recherches avec des études comparatives. Ces premiers prélèvements sur chantier vont aussi permettre d'affiner le protocole avec les contraintes propres au chantier.

Essais et formulations 2012



Dans la continuité des essais réalisés en 2011, Caracol poursuit ses recherches sur la formulation de bétons d'argile pour murs porteurs et dalles à partir de FACs et de Terre de Brézins. L'entreprise accueille à nouveau une élève de l'INSA, pour un stage de 4 mois portant sur différents projets.

Dans le cadre d'une commande faite par le musée des Marais de St Omer (Pas de Calais), une formulation de béton d'argile à base de FACs doit être mise au point à partir de matériaux fournis par les Carrières du Boulonnais. L'utilisation de différents types de sables (marins, calcaires) permet d'optimiser le squelette granulaire du matériau, et ainsi d'améliorer ses performances mécaniques. De plus, l'ajout de dispersant (superplastifiant pour le béton conventionnel) facilite la mise en oeuvre en rendant le mortier plus fluide et permet de diminuer l'eau de gâchage, assurant une prise plus rapide. Afin de déterminer la formulation optimale, des éprouvettes de différentes compositions sont réalisées. Elles sont testées en compression au moyen d'une presse hydraulique afin de déterminer leur résistance mécanique.



Ci-dessus : La simulation grâce à des outils informatiques simples permet de visualiser les granulométries des mélanges réalisés.

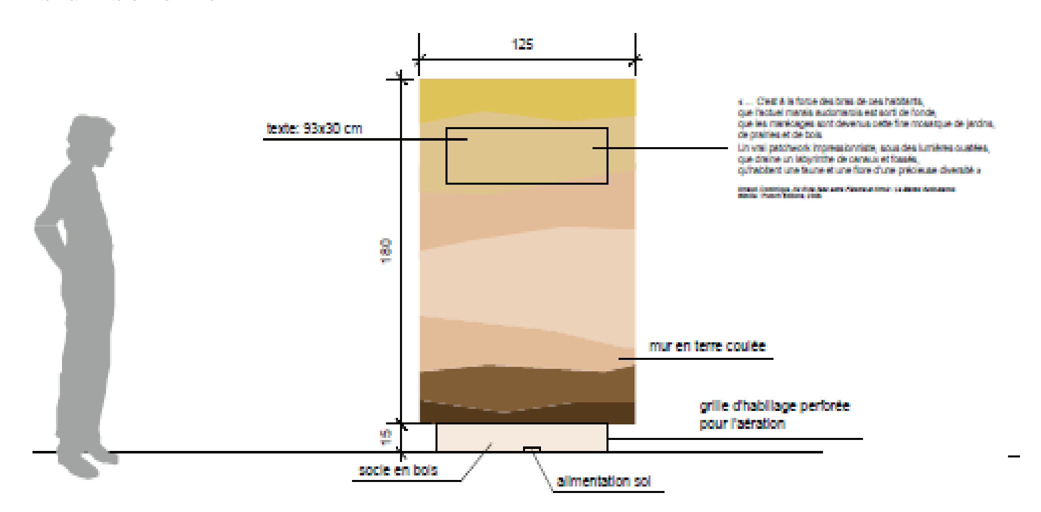


Ci-contre : éprouvettes cubiques (10x10cm) de béton d'argile à base de FAC, teinté avec un pigment naturel (terre d'ombre de Chypre). De gauche à droite : 7% , 2.5%, 0% de pigment.

En ce qui concerne le béton d'argile réalisé à partir de Terre de Brézins, des essais visent à déterminer le dosage optimal de super-plastifiant. L'utilisation de dispersants naturels à base de tanins végétaux, comme l'écorce de chataîgner, est également à l'étude. Pour ce travail de formulation, on a choisi d'appliquer un protocole de caractérisation similaire à celui décrit précédemment.

Par ailleurs, l'utilisation du ciment comme stabilisant est remise en question. En effet ce matériau, particulièrement énergivore lors de sa fabrication, est responsable d'une grande partie de l'énergie grise du béton d'argile. Il joue pourtant un rôle indispensable, puisqu'il permet une prise rapide du béton. Afin de trouver une alternative au ciment, des essais ont été menés à partir de travaux de recherches réalisés au laboratoire MATEIS. Par l'ajout de sel (NaCl ou KCl) on peut en effet augmenter la viscosité du mortier. Cependant les résultats obtenus à Caracol ont montré que le phénomène de gélification n'est pas suffisament important pour permettre un décoffrage rapide. Ne pouvant être mise en application pour un mur en raison de son poids, l'introduction de sels est en revanche envisagée pour la réalisation de dalles.

Festival Grains d'Isère 2012



A l'occasion du festival Grains d'Isère, qui se déroulera du 28 au 1er juin 2012, Caracol a testé la mise en oeuvre des bétons d'argile à une échelle plus proche de celle du chantier.

Deux murs et une dalle ont été réalisés en partenariat avec les laboratoires MATEIS et CRATerre. Le premier mur est un prototype commandé par le Musée des Marais de St Omer (cf. schéma ci-dessus). Il a été réalisé en béton d'argile à partir de FACs et comporte différentes strates, colorées avec des pigments naturels et agrémentés de fibres végétales.

Le second mur, en béton d'argile à base de terre de Brézins, mesure 1m² et 20cm d'épaisseur. Formulé comme un béton autoplaçant, il a été coulé puis vibré, permettant une mise en oeuvre rapide. Il a été renforcé d'une armature métallique afin d'augmenter ses propriétés mécaniques.

Enfin la dalle, de 4m² et 5cm d'épaisseur, a été réalisé en béton d'argile autonivelant non stabilisé au ciment. La mise en oeuvre de cette dernière a donné de très bon résultat, bien que l'aspest final laisse apparaitre de trop importantes fissures.

Tests comparatifs 2012



Dans le cadre de la définition des protocoles de recherche établi par l'iIsa Mateis, Caracol a réalisé plusieurs murets en pisé et béton d'argile stabilisé, ainsi qu'une dizaine de carottes (16/32cm). La démarche étant de valider le rapport d'échelle entre les essais de laboratoire et les réalisations à l'échelle 1. Dans ce sens, des prélèvements ont été réalisés sur le chantier pour garantir une réalisation «réelle» fin 2011, puis une autre série d'échantillons a été réalisée à l'INSA de Lyon début 2012.

Transfert technologique

Afin de réaliser des murs en béton d'argile et des dalles autonivellantes, Caracol a investi dans de l'outillage spécifique (coffrage alu, malaxeur planétaire, machine à projeter, aiguille vibrante) utilisé dans la maçonnerie conventionnelle en béton de ciment. Ces outils, tout en facilitant le travail, permettent de valoriser le transfert technologique d'un matériau à un autre en conservant l'outillage couramment utilisé dans la construction conventionnelle. Dans ce sens, nous avons souhaité, lors de la réalisation du musée des Marais (St Omer) utiliser, en partenariat avec les Carrières du Boulonnais, une centrale à béton et un camion toupie pour la mise en oeuvre d'un béton d'argile. Ce projet, prévu pour mi 2013, est un chantier pilote pour le projet C2D2, BAE.



Essais et formulations 2013



L' objectif de ces essais a été de valider une formule d'un béton d'argile à partir de fines argilo-calcaires et de granulats provenant des Carrières du Boulonnais pour réaliser les murs scénographique dans le projet de construction de la maison des marais à St Omer. Deux murets identiques (1m/1m/0.3m) et une dizaine d'échantillons (16/32) ont été réalisé en avril 2013 à l'Insa de Lyon. Par la suite ces échantillons ont subi différents tests (compression, fendage, retrait...) permettant de confirmer la bonne tenue de cette formulation.

Ce travail de formulation a été réalisé en partenariat entre Caracol et les Carrières du Boulonnais. Les essais ont été réalisé à l'insa de Lyon et ont fait l'objet d'un suivi par des étudiants encadrés par Sandrine Maximiliens.

Festival Grains d'Isère 2013



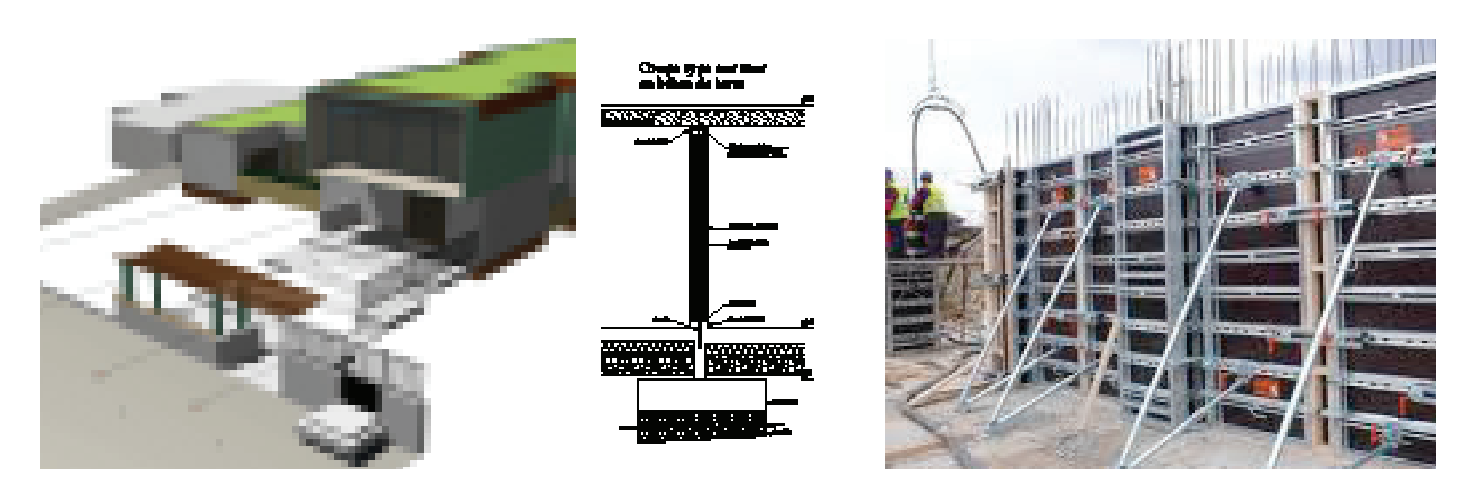
Lors du festival Grains d'Isère 2013, une série d'essais ont été menés de front. La formulation d'un béton d'argile à base d'AC100 pour le projet pilote St Omer a été testé à travers la réalisation d'un prototype 2.
Des mélanges de terre-chanvre ont été réalisé sous la forme de briques et de panneaux avec une formulation à base de dispersant afin faciliter la production et réduire le temps de séchage.
Enfin, en parallèle et avec un co-financement du labex AE-CC, une série de mur en terre coulée non adjuventé a été testé dans différents types de coffrages perspirants et avec des mise en oeuvre alternant béton d'argile et fibres.

Chantier pilote 2013



Le chantier pilote «le musée des marais de St Omer» a débuté fin septembre 2013 pour s'achevé fin octobre2013. Le point d'orgue de ce chantier à été le coulage des murs en béton d'argile, avec une première nationale concernant sa production : passage en centrale à béton et transport par camion toupis. Ce transfert de technologie du béton de ciment au béton d'argile démontre la capacité de se produit à s'adapter aux filières de production actuelles. Un des objectifs du programme BAE est ainsi atteint! Cette expérience permet d'ouvrir de nouveaux horizons à la construction en terre, dont un, pourrait être la démocratisation de ce matériau à travers une industrialisation permettant de baisser les couts par rapport à une démarche purement artisanale.

Atex de type B



L'agence d'architecture Mil-Lieux a conçu un projet d'une maison intergénérationnelle située à Manom dans laquelle les murs porteurs sont en béton d'argile. Pour la réalisation de ce projet, le bureau de contrôle a demandé la validation de ce sytème constructif à travers un Atex de type B. Caracol, dans la continuité du projet BAE, a participé à la rédaction de se document en incluant les recherches et essais réalisés avec les Carrières du boulonnais et l'Insa de Lyon. A l'heure actuelle, l'Atex n'a toujours pas été validé par le CSTB, mais ce projet montre l'intérêt grandissant des maitrises d'ouvrage et maitres d'oeuvre pour le béton d'argile, matériau au faible impact énérgétique et aux grandes qualités de régulation hygrothermique.



3- CHANTIERS

Projet référent dalle : Hautes Luce (73)

Réalisation 2011-2012

Réalisation d'une dalle chauffante avec un enrobage en béton d'argile (8cm). Cette dalle à été réalisé sur un complexe : solivage bois et isolation panneaux liège (6cm). La finition est un enduit terre stabilisé à la chaux avec un traitement de surface à l'huile dure.



Les dalles en béton de terre sont très adaptées à la rénovation du bati ancien, elles permettent une perspirance des sols et apporte une bonne inertie.



Les dalles en béton d'argile peuvent être mise en oeuvre sur un réseau d'eau conventionnel.



Le traitement de surface des dalle terre est fondamental afin de lui donner plus de robustesse.



Mise en oeuvre :

Cette dalle à été réalisé en trois couches. La première à permis l'enrobage des tuyaux d'eau sur une épaisseur d'environ 3cm . Elle est constituée d'un mélange de sable/AC100/plâtre. Elle a été mise en oeuvre à l'aide d'une machine à projetter.

La seconde constitue le corps de la dalle (8cm). Elle est constitué d'un mélange de terre à pisé de Brézin/sable à béton et stabilisée à environ 3% au ciment. Elle a été mise en oeuvre comme une dalle béton conventionnelle, c'est à dire tirée à la règle puis talochée.

Une couche fine pour la finition à été appliqué sous la forme d'un enduit. Ce mélange se compose de sable, AC100 et à été stabilisé à la chaux à environ 10%. Cet enduit à été appliqué à la lisseuse japonnaise.

Un joint de dilatation a été réalisé tous les 10m² afin d'anticiper le potentiel retrait du corps de la dalle et des mouvements possibles de la structure bois.



Le temps de séchage de la première couche (AC100+plâtre) a été assez long, freinant d'autant l'avancement du chantier. Ceci à été du à un trop fort dosage de retardateur de prise pour le plêtre et à un contexte climatique défavorable. Par contre le passage dans une machine à projetter à grandement facilité sa mise en oeuvre.

Le traitement de surface de la dalle à donc été réalisé en appliquant 3 couches d'huile dure. Ce traitement permet de durcir la surface tout en gardant une bonne perspirance de la dalle. Il faut noter toutefois que ce type de dalle en béton d'argile reste tendre et donc assez sensible à l'abrasion. On préférera aussi une fintion type terre cuite ou parquet bois dans les lieux de fort passage.

Projet référent dalle : Laussane

Réalisation 2010-2011, projet CaRpe Architectures

Réalisation d’une dalle en béton d’argile (12cm). Cette dalle à été réalisé sur un complexe : dalle bois et isolation bottes de paille (35cm). La finition est un enduit terre stabilisé au plâtre avec un traitement de surface à l’huile dure.

Cette construction à été réalisé dans sa quasi totalité en chantier participatif. L’habitation est construite en bottes de pailles porteuse sur trois façades et ossature bois remplissage bottes de pailles pour la façade Sud. La dalle est isolée de la même manière que les murs. L’intérêt d’une dalle terre est, ici ,uniquement l’apport d’inertie pour le confort intérieur.





La dalle en béton d’argile, tout comme le mur central en pisé et les enduit terre sur bottes de pailles participent à la régulation hygrothermique de l’intérieur de l’habitat. Cette masse importante joue aussi le rôle de frain vapeur.







Mise en oeuvre

Cette dalle en béton d'argile à été réalisé en trois couches. La première couche est une dalle d'environ 8cm d'épaisseur constitué d'un mélange terre locale/sable à béton (0/20)/paille. Elle est armée à l'aide d'une toile de coco. La mise en oeuvre a été réalisé à l'aide d'une règle vibrante afin de densifier le béton d'argile. Le mélange à été fait dans un malaxeur planétaire, avec une teneur en eau moyenne de 15%.

La seconde couche est une chappe de 4cm d'épaisseur. Constituée d'un mélange de terre locale et de sable à béton (0/12), cette chappe a été mise en oeuvre de manière conventionnelle (tirée à la règle puis talochée). Par contre, une toile de verre à été marouflé dans la surface supérieure afin de rigidifier l'ensemble.

Enfin, une couche de finition, correspondant à un enduit, a été appliqué à la lisseuse japonaise. Cet enduit est constitué d'un mélange de sable fin, AC100 et stabilisé à environ 5% de plâtre.

Une huile dure à été appliqué en trois passes afin de durcir la surface finale.

Le temps de séchage a été pour la première couche assez long (plus d'un mois) car le mélange était travaillé très plastique, contraiement à la chappe qui fut mise en oeuvre «sèche».

Chantier référent rénovation : Vinay (38)

Réalisation sur deux périodes : 2007 et 2011.

Réalisation des reprises de fissures sur une grange en pisé. Ces reprises ont été réalisé en béton d’argile avec un mélange de terre à pisé et sable à béton, stabilisé au ciment.

Le patrimoine en terre crue en France est particulièrement remarquable dans la région Rhône Alpes avec de nombreuse construction vernaculaire en pisé.





La technique du béton d’argile est particulièrement adaptée à la reprise de fissures, coulé, le béton d’argile s’insère bien dans les différentes formes et aspérités des fissures.





Mise en oeuvre :

Différentes mises en oeuvre ont été appliquées suivant les types de dégradations du pisé. Dans le premier cas, un mur à moitié érodé a été repris en béton d'argile par couches succesives. le mélange est composé de terre à pisé et sable à béton. Mise en oeuvre comme un béton de ciment, ce béton d'argile à été coulé puis vibré à l'aide d'un marteau.

Dans le second cas, une fissures dû à un tassement différentiel est tout d'abord purgée, puis remplie par un béton d'argile coffré, coulé, et vibré.

L'intérêt de ce type de mise en oeuvre est tout dans un premier temps la rapidité d'execution, puis le fait d'utiliser une matière première identique au mur facilite la cohésion. Enfin d'un point de vue esthétique cette technique de reprise par béton d'argile permet de restaurer des façade en pisé en gardant une couleur et granulométrie proche de l'originale.

Le mélange de béton d'argile est dans ce cas non stabilisé car la quantité de surface absorbante est suffisante pour permettre un décoffrage rapide. Ce système constructif peut être mis en parallèle avec les techniques de céramiques industrielles ou sont utilisées des moules en plâtre afin d'assécher les boue d'argile.

Chantier référent rénovation : Paladru (38)

Réalisation 2013.

Réalisation des arases d'une grange en pisé avec un béton d'argile issu des recherches et formulations de Caracol et du projet BAE.



La réalisation d'arase sur le bâti ancien est une opération courante. Actuellement essentiellement réalisé en béton de ciment, l'utilisation d'un béton d'argile permettrait une meilleur cohérence aussi mécanique qu'esthétique.





Similaire à la technique d'un béton de ciment, ce matériau peut aussi contenir des armatures afin de réaliser un véritable chainage en tête de mur.







Mise en oeuvre :

Les têtes de murs en pisé sont purgées puis on installe un coffrage linéaire. Avant de mettre en oeuvre le béton d'argile, les murs sont préalablement humidifiés afin de réactiver les argiles pour une meilleur cohésion.

Sur ce chantier différents mélanges de béton d'argile ont été réalisé avec toujours le même protocole de prélèvement sur chantier afin de vérifier après coup la robustesse de la mise oeuvre.

Sur une première partie, le béton d'argile est constitué de terre à pisé de brézin/sable à béton (0/12) et 3% de ciment. Ce dernier à été mis en ouevre avec une teneur en eau d'environ 14% avec quelques difficultés de maniabilité lors du déversage dans les coffrages.

Sur une seconde partie, le béton d'argile est de la même constitution que précédement, mais avec, en plus, 1% de dispersant. L'ouvrabilité est alors largement meilleur bien que la teneur en eau était nettement inférieur (environ 12%).

Le dispositif mis en place pour la production et la mise en oeuvre de ce béton d'argile est le suivant : mélange de la matière première au malaxeur (ici godet malaxeur), puis transfert du béton dans un godet deverseur accroché à une grue, cette dernière permettant le transport sur l'ensemble du chantier.

Chantier référent mur : Str Didier/Aubenas (07)

Réalisation 2010-2011.

Réalisation d'un mur test en béton d'argile avant la construction d'un ensemble de pavillons suivant la même technique.

Ce prototype était l'occasion de testé à l'échelle 1 une formulation mise au point par Caracol (L.Ronsoux) avec une terre locale et des granulats issus d'une carrière de pouzzolane.





Différents essais ont été réalisé sur ce mur tests (armatures, arrachement, perçement, traitement de surface...)







Mise en oeuvre :

Sur ce mur test, une seul formulation de béton d'argile à été mise en oeuvre, soit un mélange de terre locale tamisée à 10mm et des grains de pouzzolane (0/20mm) avec une stabilisation au ciment de 4%. La teneur en eau moyenne à été de 13%.

Deux types de productions ont été testé. Un malaxeur planétaire d'une capacité de 300L était relié à un manitoo afin de mélanger la matière et de la déplacer en même temps. Puis une mini centrale de chantier d'une capacité de 200L a été utilisé car elle avait la capacité de s'auto-charger, par contre il fallait charger la matière dans un tracto pelle afin de la déverser dans les coffrages.

De la même manière, deux types de mise en oeuvre ont été testé. Sur une partie du mur, une armature de type natte de roseau, était disposé entre chaque levée de béton d'argile (soit tous les 50cm), nécessitant un système de coffrage rampant proche de la technique du pisé. Sur une seconde partie du mur, un coffrage intégrale à été mis en place (technique des voiles béton de ciment), le béton d'argile à ainsi été coulé d'un seul tenant.

Deux types de vibrations ont été testé afin de voir s'il se produisait une ségrégation de béton d'argile dans le cas d'une sur-vibration, ce qui ne fut pas le cas. Ceci à pu être vérifier lors de la création d'ouverture après-coup, à l'aide d'une tronçonneuse thermique. En effet, on a pu observer une coupe du mur et valider sa bonne homogénéité.

Enfin des tests de resistance à l'arrachement ont été réalisé par l'entreprise Ejot (fournisseurs de cheville pour isolation extérieur). Les résultats satisfaisant donnaient des résistance d'une moyenne de 400kg par cheville.

Chantier référent mur : Sassenage (38)

Réalisation 2011.

Réalisation d'un mur porteur en béton d'argile dans un bloc ferme-habitation construit en ossature bois remplissage botte de paille.

Le mur en béton d'argile est situé sur la façade Sud, il doit à terme être doublé par un vitrage afin de réaliser un mur trombe optimisant l'apport en solaire passif.





La texture du béton d'argile est proche de celle d'un béton de ciment, seule la couleur varie.



Mise en oeuvre :

Le mur réalisé en béton d'argile a une dimension de 5m de long par 5m de haut. Sa base fait 50cm d'épaisseur, pour s'affiner à 35cm au premier étage.

La formulation utilisé pour la production de ce béton est travaillée depuis plusieurs années par Caracol et s'est affinée avec le programme BAE. Ce béton est composé de la terre à pisé de Brézins, de sable à béton 0/20mm et stabilisé à 3% de ciment.

Sur ce chantier la préparation du mélange à été réalisé à l'aide d'une bétonnière et transporté dans les coffrages par un godet fixé au manitoo.

Un protocole de prélèvement sur chantier avait été mis en place afin de vérifier la bonne corrélation entre les essais de laboratoire et le chantier. Ceci à permis de valider les résistances mécaniques.



Le mur a été construit en deux étapes. Dans un premier temps, un coffrage intégral a été monté sur 2,50m de haut. la base du mur a été coulé en une journée puis décoffré au bout de 4jours. Le mur a été mis sous cure pendant 15 jours puis la seconde hauteur a été coffré et coulé.

Etant donné l'épaisseur du mur (50cm puis 35cm), un joint de dilatation a été crée au milieu par un affaiblissement de l'épaisseur du mur. Durant le séchage, la fissure de retrait s'est positionnée à l'endroit souhaité.



Chantier pilote : le musée des marais de St Omer

Réalisation automne 2013.

L'objectif de ce projet est de mettre au point une formule d'un béton d'argile à partir de fines argilo-calcaires et de granulats provenant des Carrières du Boulonnais pour réaliser les modules d'exposition dans la Maison des Marais actuellement en construction à Saint Omer dans le Pas de Calais. Ce projet est également l'occasion de réaliser un chantier pilote dans le cadre du projet BAE dont un des objectifs est de valoriser des coproduits de carrières en les transformant en matériaux de construction terre innovants.



Ce projet a été choisi comme chantier pilote pour sa capacité à mettre en oeuvre un béton d'argile formulé, produit et mise en oeuvre par les partenaires du programme de recherche BAE.



Les murs en béton d'argile forment les supports scénographique à l'exposition permanente de la maison des marais.





Prototype :

A l’origine du projet, la demande de la maitrise d’oeuvre était de réaliser ces murs d’exposition en pisé (terre compactée par lits successifs) afin d’obtenir un effet de strates proches des coupes géologiques. La difficulté de réaliser de tels éléments en pisé à pousser l’entreprise Caracol à proposer la technique du béton d’argile, qui, coulé, permet de s’adapter facilement à la forme des moules et coffrages.

S’en suit un travail de prototypage afin de définir la mise en oeuvre, les contraintes techniques et l’aspect de surfaces. Les deux prototypes ont été réalisé lors des festivals Grains d’Isère 2012 et 2013.

Le premier prototype a permis de tester à l’echelle 1 la formulation travaillée avec les carrières du Boulonnais et de voir les potentialités de textures et couleur de ce matériau. Une fois décoffré, le bloc de béton d’argile à été par endroit frotté, taloché, gratté, afin de travailler différents textures et de refaire apparaitre un effet de strates. Par la suite une huile dure a été appliqué suivant des strates préalablement définies pour les accentuer.

Le deuxième prototype a permis de confirmer la formulation définitive, avec une mise en oeuvre proche de la réalité. Sa taille plus importante (2m/2m/0.8) a permis de valider, après séchage complet le très faible retrait de ce produit. De plus des réservations importantes ont été faite pour confirmer la précision de la mise en oeuvre. Enfin, l’effet de strates définitif a été accepté par la maitrise d’oeuvre et d’ouvrage suite à une visite sur place.







Essais echelle 1

L'entreprise Caracol a souhaité réaliser les essais à l'échelle 1 à l'INSA afin de valider la formule et d'estimer le retrait et les résistances mécaniques du béton. Il a été alors décidé de couler deux murs de dimensions suivantes : L = 1m, E = 0,3m et H = 1m les 15 et 16 avril 2013.

Ces deux jours d'essais se sont bien déroulés. Quatre gâchées de 170l ont été fabriquées dans
la bétonnière avec tous les matériaux de CB que nous avons envoyé. Avant la vidange du béton dans la brouette, un essai d'affaissement a été fait afin de contrôler la consistance du béton.
Le remplissage des coffrages en bois a été effectué manuellement à la pelle, puis le mélange a été vibré à l'aide d'une aiguille vibrante. Les compositions de chaque gâchée et les résultats du slump test sont résumés dans le tableau 7.

Tous les bétons ont présenté l'ouvrabilité souhaitée (classe S4), mais la quantité d'eau a varié d'une gâchée à l'autre. Ceci pourrait être lié :

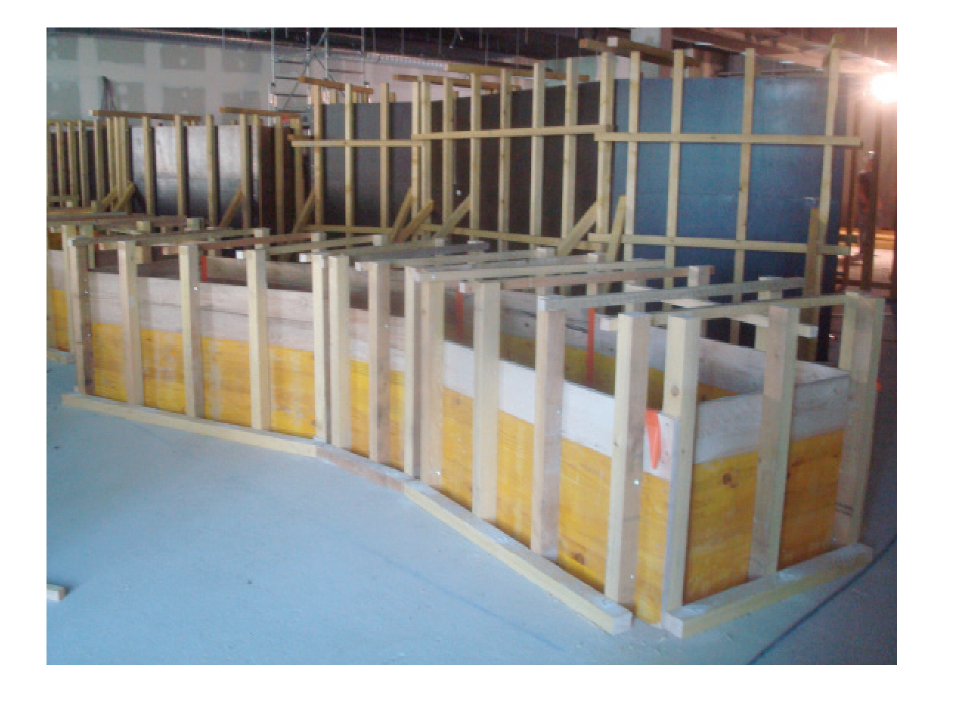
- à l'évolution de l'humidité des granulats (les humidités des sables ont été contrôlées avant la mise en sacs, celle du gravillon a été établie au début de chaque journée d'essai),
- à l'hétérogénéité des mélanges dans la bétonnière (lors du déversement du premier béton dans la brouette, nous avons vu quelques morceaux plus secs, c'est pour ça que
M. Ribet a ensuite mélangé les bétons avec la pelle avant la vidange),
- à la variation de l'AC 0100 (en effet, en majorité l'ancien lot a été utilisé, juste une trentaine de kg de la nouvelle fabrication (donc avec une humidité très faible) a été employée).

Essais echelle 1

Le décoffrage a eu lieu une semaine après. Les murs ont ensuite été emballés dans du plastique de type 'Cellofrais' afin d'optimiser l'hydratation du ciment en limitant l'évaporation. La durée de cure était d'environ 1 mois. L'examen des murs (suivi de la force, et des déformations par capteurs LVDT et stéréovision) et des éprouvettes cylindriques 16/32 (A partir de chaque gâchée deux à trois échantillons ont été fabriqués) a été pris en charge par le laboratoire LGCIE dans le cadre du projet d'initiation à la recherche et au développement de Youssef Serghini Idrissi. Il est à noter que les murs présentaient une bonne qualité de surface (presque pas de bullage, pas de poudrage, une jolie teinte.







Mise en oeuvre :

La première étape de la construction des murs scénographique du musée des marais de St Omer a été la réalisation des coffrages.

La forme des murs très complexe a obligé l'entreprise Caracol à réaliser des coffrages sur mesure et sur place. Il y avait plusieurs contraintes : pouvoir résister à la poussée du béton d'argile fraichement coulé et pouvoir incorporer toutes les réservations nécessaire à la scénographie.

Les coffrages ont donc été réalisé en planches marines ou panneaux «déco» renforcés par des montants bois tous les 50cm.

Puis il a fallu installer toutes les reservations éléctriques et de ventillations. les plus importantes (en volume) étant les réservations en polystyrène pour les aquarium, écrans et autres vitrines. Etant donné la taille de certaines réservations, il a fallu installer des linteaux armés afin d'augmenter la résistance à la flexion du béton d'argile.

De plus, un béton de ciment à été mis en oeuvre sur la base de chaque murs afin de réaliser un soubassement étanche à l'eau (lavage des dalles).









Mise en oeuvre :

La fabrication du béton d'argile a été réalisé dans une centrale à béton appartenant aux groupe des Carrières du Boulonnais. Cette première, a nécessité plusieurs ajustements technique afin d'avoir une production la plus mécanisée possible. L'idée simple de remplacer les poudres de ciment par des poudres d'argiles (ici les AC100) dans les tremis d'une centrale à béton, a été ici validé, et ouvre de nouveaux horizons pour ce matériau innovant. En effet une production industrielle permet l'accès à un nouveau marché et à un potentiel développement de la filière «construction en terre crue».

Les Carrières du Boulonnais ont ainsi produit environ 60m3 de béton d'argile qui ont été ensuite transporté par camion toupis jusqu'au chantier. Cette étape représente aussi une grande avancée car le couplage camion toupis et pompe de levage (potentiellement utilisable) permet une mise en oeuvre de gros volume très rapidement.

Dans le cas du chantier des murs du musée des marais de St Omer, l'accès difficile à l'intérieur du bati à nécessité une adaptation du système de déversage du béton d'argile dans les coffrages. Ainsi, le camion toupis déversait le mélange dans un godet déverseur, ce dernier connecté à un petit engin de levage a permis l'accès aux coffrages.

Une fois déversé dans les coffrages, le béton d'argile à été vibré à l'aide d'une aiguille vibrante de la même manière qu'un béton de ciment conventionnel.

Le volume important de matière déversé a, ponctuellement modifié les aplombs et le positionnement des réservations intérieurs, sans créer de trop grands problèmes d'ajustements.

Les murs ont été décoffrés une semaine après coulage, les réservations enlevées, puis mis sous cure 15 jours avant de subir un traitement de surface (brossage de certaine zone). Une fois secs, ils ont été huilé afin d'augmenter la résistance à l'abrasion de la surface et de marquer plus fortement certaines strates.



4- MATERIAUX ET PRODUITS

Béton d’argile pour dalle



Le béton d’argile peut être mis en oeuvre sous forme de dalle non porteuse. Différentes techniques ont été appliqué durant le programme de recherche BAE : de la dalle talochée à la dalle vibrée. Les formulations de ces bétons d’argile ont été essentiellement travaillées avec la terre à pisé de Brézins (Akterre). Ce type de dalle très pertinent pour la rénovation du patrimoine (dalle perpirante), peut aussi être utilisé dans le neuf pour les planchers chauffants (importante inertie)

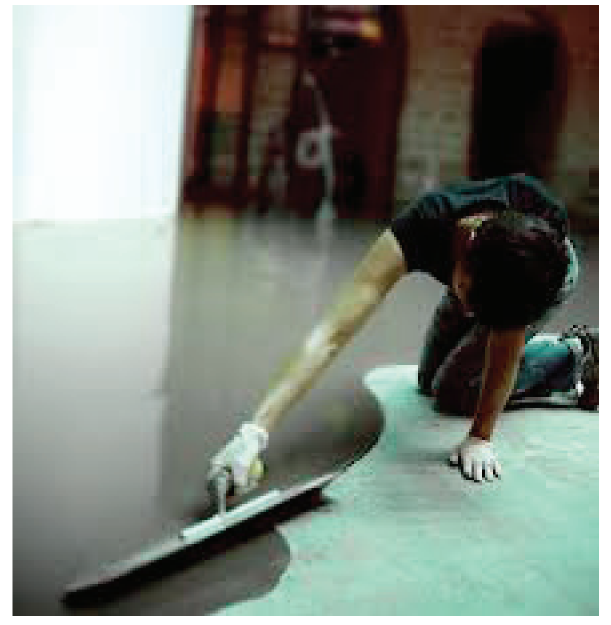
Béton d’argile pour dalle



Plusieurs tentatives pour formuler des bétons d’argile autoplaçant ont été réalisé lors des festivals Grains d’Isère. Un travail fin de recomposition granulaire et l’utilisation de dispersants permet d’obtenir des résultats très satisfaisants en ce qui concerne la maniabilité et ouvrabilité de ces produits. Quelques ajustements sont encore nécessaire pour éviter la fissuration de retrait lors du séchage. L’ajout d’un faible pourcentage de ciment donne de bon résultat.

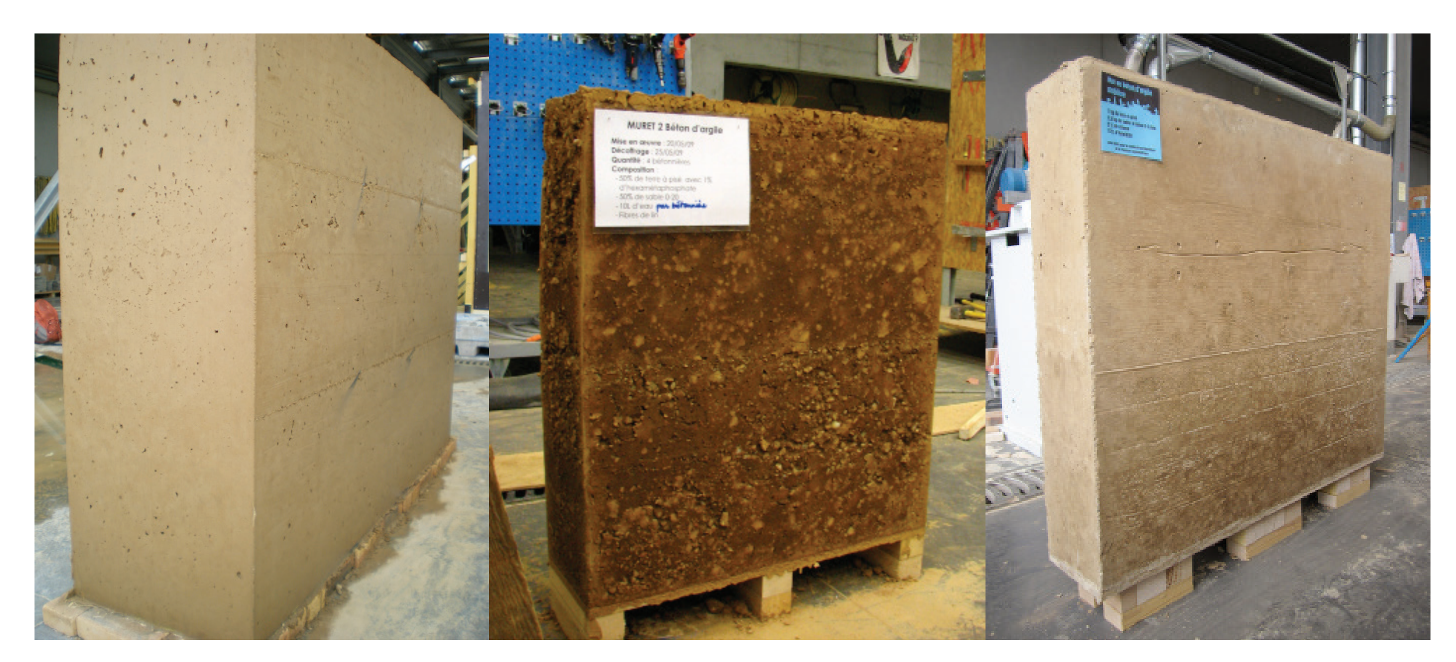
Transfert de technologie pour dalle

La technologie et les avancées scientifiques de ces dernières années sur les bétons de ciment autoplaçant sont une référence pour les bétons d'argile. Les mises en oeuvres et les outils de ces produits sont facilement adaptable à la construction en terre crue. On été testé pour la mise en oeuvre de dalle en béton d'argile des outils comme la règle vibrante et la machine à projetté, tous deux ont donné des résultats d'adaptabilité très satisfaisants.





Béton d'argile pour mur porteur



Plusieurs formulations de béton d'argile pour murs porteurs ont été testé lors de ces trois années. L'utilisation de la terre à pisé de Brézins (Akterre) et des AC100 (CB), ont tous deux données de bons résultats avec une très faible satbilisation au ciment (3%). Plusieurs chantiers ont été réalisé avec ces produits innovants. Des mise en oeuvre avec des armatures (géogrille ou fibres végétales) permettent d'augmenter les résistances à la compression et potentiellement face aux séismes.

Transfert de technologie pour mur



Pieds de nez à l'histoire, les premiers bétons de ciments ont été mis en oeuvre dans des coffrages servant à l'édification de mur en pisé, aujourd'hui c'est l'inverse qui se produit avec l'utilisation de l'outillage et de la technologie des bétons de ciment pour la mise en oeuvre des nouveaux bétons d'argile. En effet, lors de ce programme de recherche BAE, le coffrage à béton et l'aiguille vibrante ont été largement utilisé lors des essais et différentes réalisations. Le point d'orgue de ce transfert de technologie a eut lieu avec le chantier du musée des marais de St Omer, où, grâce aux actions coordonnées des différents partenaires, un béton d'argile a pu pour la première fois effectuer un passage en centrale à béton et camion toupis sans engendrer de difficultées insurmontable. Cette applications permet donc d'ouvrir la porte à l'industrialisation des bétons d'argile pour murs porteurs.





Béton d’argile allégé



En parallèle aux recherches sur les dispersants et coagulants pour argile, a été menée une étude sur les mélanges de terre et chanvre. Cette dernière a abouti à différents produits comme la brique de terre-chanvre ou le mégabloc. Ces matériaux avec des dosages de l’ordre de 10% de chanvre pour 90% de terre donne de bon résultats mécaniques et sont surtout de très performant régulateur hygrothermique.

Transfert de technologie pour brique allégée



Les briques de chaux-chanvre sont un matériau de construction largement utilisé depuis maintenant une vingtaine d'année pour l'isolation de batiment neuf ou lors de rénovation. Il est très simple d'utiliser les mêmes process de production que les briques de chaux-chanvre afin de produire des briques de terre-chanvre. Leur utilisation est dans le même domaine, avec l'avantage d'être moins energivore (chaux versus terre) et d'avoir une maniabilité plus agréable pour le constructeur.

La taille de ces briques de terre-chanvre peut varier pour donner naissance à d'autres produits comme le mégabloc qui serait le cousin des grosses bottes de pailles ou des pierres du Gar sortie brut de carrière. Ce mégabloc pourrait être utilisé comme élément porteur tout en ayant de très bonne performance d'isolation et de régulation hygrothermique. De la même manière, la taille de cette brique peut réduire pour être utilisé comme des hourdis sur plancher bois.



L’entreprise Akba (Akterre) commercialise actuellement un produit à base de chaux-chanvre qui est projetté sur des ossatures bois ou en isolation (intérieur/extérieur). Les formulations mises au point lors du programme de recherche BAE avec les mélanges de terre-chanvre, sont encore une fois tout à fait adaptées à ce type de mise en oeuvre. L’utilisation de dispersant diminue la quantité d’eau utilisée lors de la pose et favorise donc un séchage plus rapide.



Béton d’argile pour placoterre

Un dernier produit a été testé lors du festival Grains d’Isère 2013 : le placoterre. Ce type de matériau est actuellement produit et comercialisé par l’entreprise allemande Claytec, dans notre cas, l’innovation se trouve dans le mélange de terre-chanvre à différents dosage et l’utilisation de dispersant afin de faciliter la production de ce matériau. On obtient ainsi différents type de panneaux pouvant aller de la correction thermique (fort dosage de chanvre) jusqu’à l’apport d’inertie thermique (mélange de terre pure plus dense). Ces panneaux de terre sont simplement visés sur une ossature (doublage, cloison...) et prêt à recevoir un enduit comme un placoplâtre ou un plaque de fermacel.



Transfert de technologie

Que ce soit avec des plaques de terre cuites ou des panneaux terre «claytec», l’utilisation de la terre (crue ou cuite) dans la fabrication de panneaux préfabriqués est de plus en plus répandue. Son application proche des panneaux type placoplâtre favorise son développement dans le marché de la filière dite «sèche». L’avantage de cette filière est de travailler avec des matériaux préfabriqués et secs, permettant ainsi une pose rapide et évitant un apport d’humidité trop important en phase chantier.





5- CONCLUSION

Ce programme de recherche BAE a permis, grâce au travail de chaque partenaire, d'aboutir à différents résultats en ce qui concerne les matériaux et produits innovants à base d'argile. Bien que travaillant à des échelles différentes, les laboratoires de recherche et entreprises (Carrière, producteur, artisan), ont, à tavers de nombreux échanges, mis leurs analyses et intérêts en commun afin de proposer des matériaux et produits pertinents aussi bien au niveau de la demande sociale qu'au niveau de la production possible. Se basant sur de potentiels transferts de technologie (béton de ciment, filière sèche...), les propositions de matériaux innovants à base d'argile sont d'autant plus pertinents.

Durant ces trois années de recherche, les nombreux allers retours entre expériences de laboratoires, essais à l'echelle 1 et retours de chantiers ont permis d'affiner les études et de trouver les modes de production et d'applications opérationnels. Le Festival Grains d'Isère a été pour ce programme de recherche BAE, un temps d'expérimentation et d'essais très intéressants. Son organisation annuelle, (soit trois festivals pour la durée du BAE) a permis que les échanges chercheurs/applicateurs se déroulent de manière croisés et non linéaires.

Les différents produits et matériaux auxquels a aboutie cette recherche montre les potentiels du béton d'argile. Allant du béton d'argile dense pour dalle ou murs porteurs, jusqu'à la brique allégée «mégabloc», ou en passant par les panneaux de «placoterre», l'utilisation de l'argile dans la construction contemporaine et durable touche quasi tous les éléments d'une habitation.

La réalisation d'un chantier pilote dans une construction publique a été le point d'orgue des essais et applications des bétons d'argile. En effet, la construction de murs scénographique pour le musée des marais de St Omer à montré que le béton d'argile s'adapte parfaitement aux outils et à la chaine de production des bétons de ciment. L'intérêt porté par les architectes et maitres d'ouvrage pour ces matériaux innovants, montre la pertinence de cette recherche et ouvre la porte à de nombreuses applications et réalisations futurs.

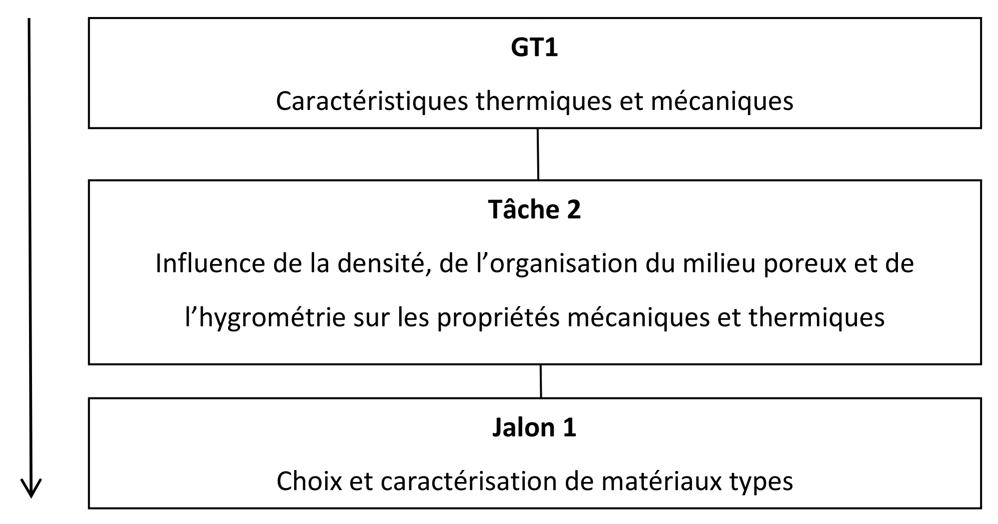
ANNEXE 9

Caractérisations des matières premières et analyses (CTMNC)



Projet C2D2-BAE
Rapport des activités pour le CTMNC
Avril 2012

Dans le cadre du projet BAE (Béton d'Argile Environnementale), le CTMNC intervient dans le GT1 - tâche 2 - jalon 1 :



Dans cette partie de l'étude, le CTMNC avait pour but de caractériser des argiles et des terres sélectionnées par le laboratoire MATEIS (INSA). Ainsi huit argiles dites pures et trois terres ont été envoyées puis caractérisées : analyses chimiques, granulométriques et minérales, analyse des sels solubles, ATD/ATG, etc.

Ces différentes caractérisations sur les argiles et les terres ont permis et vont permettre au laboratoire MATEIS d'obtenir un maximum d'informations : d'une part pour établir une base de données sur ces matières premières, puis de sélectionner les matières premières les plus adaptées pour la suite de l'étude, notamment pour la réalisation d'éprouvette de grandes dimensions (de l'ordre du mètre carré). Cette base de données servira également pour la compréhension des comportements hydriques et thermiques des matériaux (Jalon 2).

Il y avait huit références d'argiles dites pures : deux kaolinites (BS4 et Alsi H), une illite (Arvel I77), quatre smectites (MVF77, Impersol V, Impersol S et FVO) et une montmorillonite (GB453). Les premières analyses des argiles ont montré que ces argiles n'étaient pas pures à 100% notamment pour les smectites qui présentent un mélange de plusieurs argiles. Ci-dessous quelques exemples de résultats d'analyse (Fig 1-3).

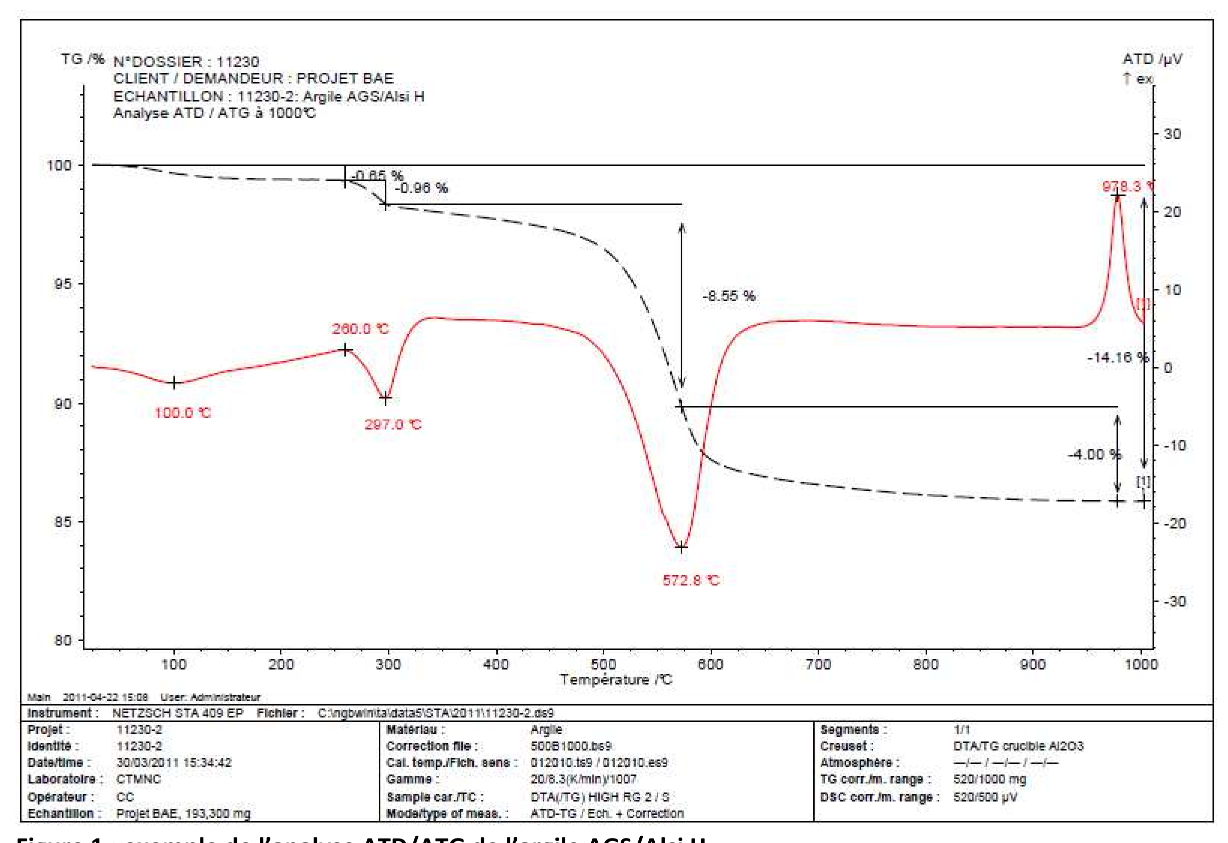


Figure 1 : exemple de l'analyse ATD/ATG de l'argile AGS/Alsi H.

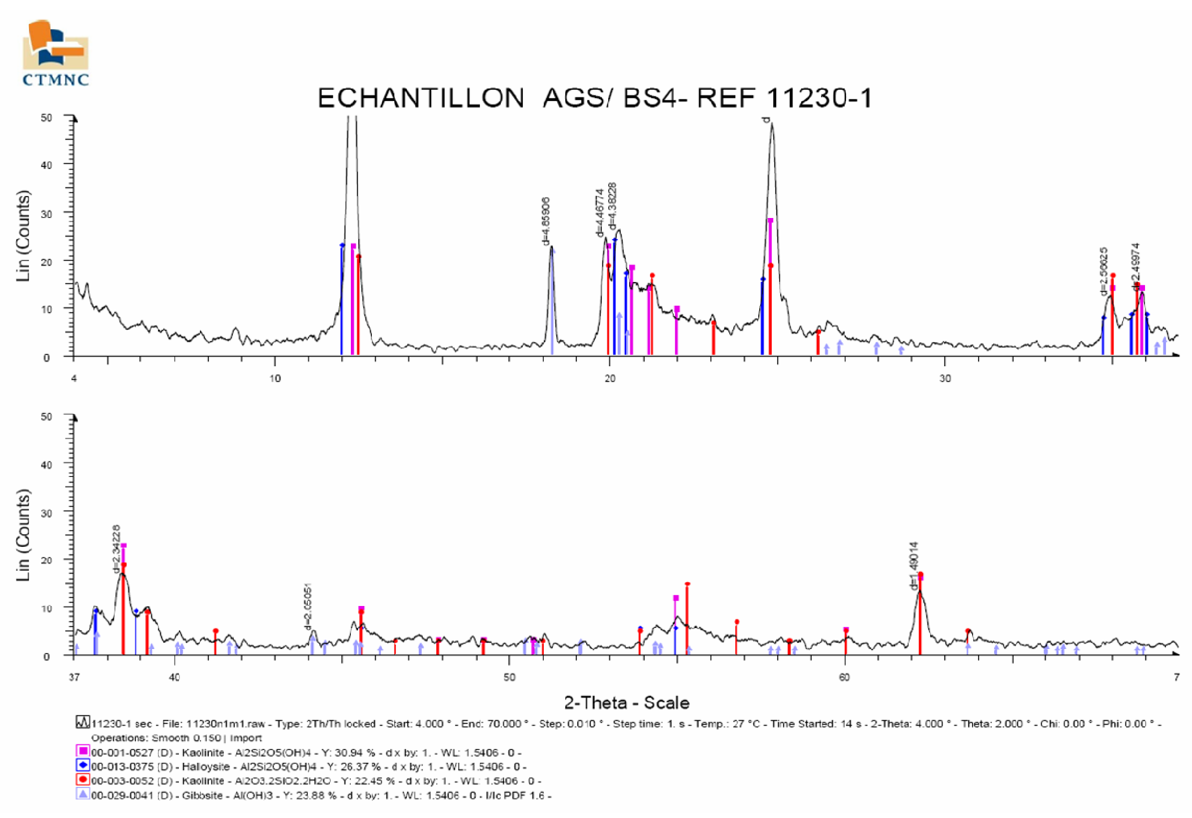
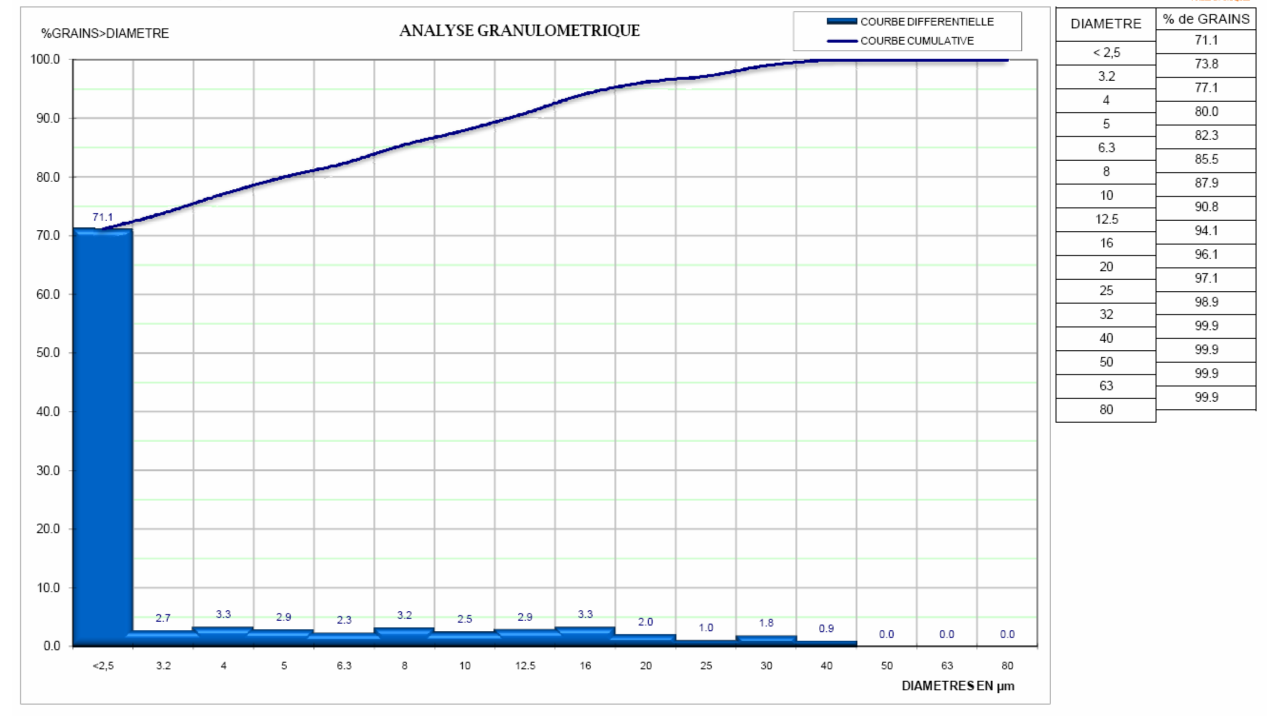


Figure 2 : exemple de l'analyse minérale (RX) de l'argile AGS/BS4.





DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	71.1
3.2	73.8
4	77.1
5	80.0
6.3	82.3
8	85.5
10	87.9
12.5	90.8
16	94.1
20	96.1
25	97.1
32	98.9
40	99.9
50	99.9
63	99.9
80	99.9

Figure 3 : exemple de l'analyse granulométrique de l'argile AGS/BS4.

Ces analyses ont mis en évidence la difficulté d'avoir comme matière première une argile parfaitement pure (i.e. une nature minérale unique sans qu'il y ait de mélange par exemple smectite/illite, etc.).

Quant aux terres, il y a trois références différentes (terre à pisé, terre rouge et terre argilo-calcaire). Le laboratoire MATEIS a désiré caractériser différentes fractions granulaires afin de comparer les parties fines avec les parties plus grossières.

La majeure partie des caractérisations demandées au CTMNC a été réalisée (jalon 1), il reste pour le laboratoire MATEIS d'exploiter au mieux ces résultats afin de poursuivre leurs études (jalon 2, etc.). Une prochaine réunion entre le CTMNC et MATEIS permettra de faire un bilan de tous ces essais.

Ci-dessous un récapitulatif de l'ensemble des caractérisations effectuées sur les argiles et les terres ainsi qu'un bilan du temps passé (rappel : compte tenu du statut de centre technique industriel et du mode de financement du projet, le CTMNC participe en donnant du temps d'essais et du temps "humain").

C2D2 – BAE : Essais réalisés par le CTMNC

Bilan 30 avril 2012

1ère Phase : Caractérisation des argiles pures

Echantillon	Analyse granulométrique		Analyse chimique	Analyse minéralogique	ATD/ATG	Dosage du carbone total	Dosage des sels solubles	Masse volumique apparente, porosité ouverte
	Tamisage	Sédigraphe	ICP	DRX		GPC	LPC	Pycnomètre He
Argile AGS/BS4		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile AGS/Alsi H		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile ARVEL/I77		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile ARVEL/MVF77		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile Bentofrance/Impersol V		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile Bentofrance/Impersol S		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile Bentofrance GB 453		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
Argile FVO		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×

2ème phase : Caractérisation des terres sélectionnées

Echantillon	Analyse granulométrique		Analyse chimique	Analyse minéralogique	ATD/ATG	Dosage du carbone total	Dosage des sels solubles	Masse volumique apparente, porosité ouverte
	Tamisage	Sédigraphe	ICP	DRX		GPC	LPC	Pycnomètre He
Terre à pisé 0-10mm	✓	□	□	□	□	□	□	□
Terre à pisé 0-100µm		✓	✓	✓	⇢	✓	✓	×
Terre à pisé 0.1-10mm		□	□	□	□	□	□	×
Terre rouge 0-2mm	✓	□	✓	✓	⇢	✓	✓	□
Terre rouge 0-100µm		✓	×	×	×	×	×	×
Terre rouge 0.1-2mm		□	□	□	□	□	□	×
Fine rouge 0-100µm		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×
AC 0/100		✓	✓	✓	✓	✓	✓	×

✓ *essai réalisé par le CTMNC* ⇢ *essai demandé, en cours de réalisation* × *essai demandé, non réalisable à ce jour*

Temps passés par le service Céramique sur le projet BAE

Bilan 30 avril 2012

Nom	2011	2012	Total (heures)
ABDOU Malika	146,0	22,5	168,5
BRUNEAUX Marie-Anne	6,5		6,5
COCHEZ Coralie	18,3		18,3
LABOUREUR Liliane	50,0	7,0	57,0
LEUENBERGER Christine	104,0	6,0	110,0
MAILLARD Pascal	100,5	9,0	109,5
POIRIER Catherine	18,5	24,0	42,5
VINCENT Loïc	53,0	35,0	88,0
Total (heures)	**496,8**	**103,5**	**600,3**



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
PROVENANCE : -
Echantillon : 11465-8
AC 0/100

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	32,5	
Silice totale exprimée en SiO_2	18,7	27,7
Aluminium total exprimé Al_2O_3	7,1	10,5
Fer total exprimé en Fe_2O_3	2,3	3,4
Titane total exprimé en TiO_2	0,37	0,55
Calcium total exprimé en CaO	37,2	55,1
Magnésium total exprimé en MgO	1,2	1,8
Potassium total exprimé en K_2O	0,77	1,1
Sodium total exprimé en Na_2O	0,09	0,13
Manganèse total exprimé en MnO	inférieure à 0,05	inférieure à 0,05
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	100,21	100,21
Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C : Aggloméré gris beige		

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 8 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU



SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	04
date d'application		03/09/2011

RAPPORT D'ESSAI
DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11465-8
Identification : AC 0/100
Date de réception de l'échantillon : 8 mai 2011
Date de réalisation de l'essai : 25 août 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	8,13	0,08	81,3	0,8
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	3,23	0,11	32,3	1,1
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	4,90	0,14	49,0	1,4

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2
Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 8,13 +/- 0,08

A Clamart,le 5 septembre 2011

La Responsable de l'essai

M.ABDOU

Manager d'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

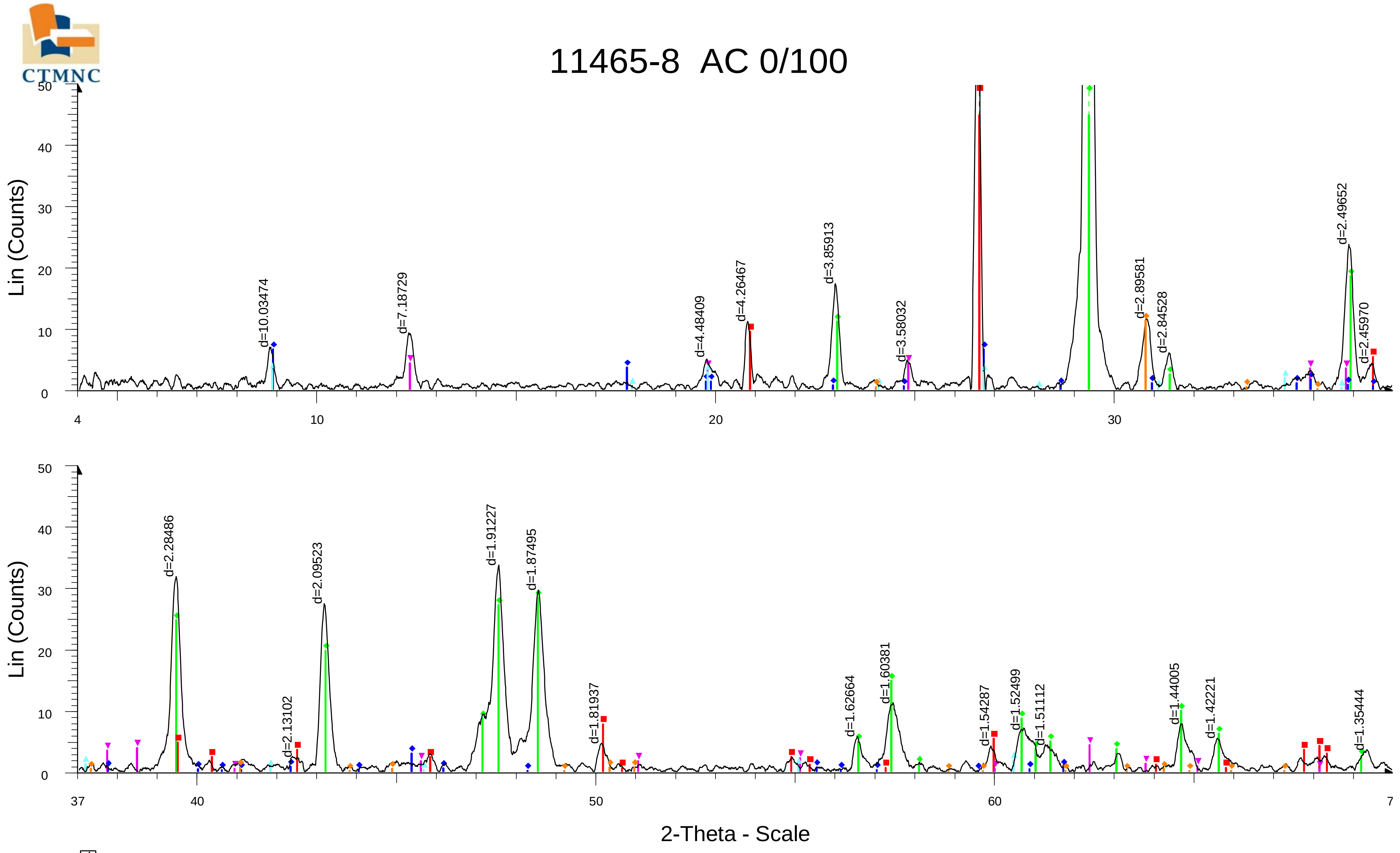
Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196





11465-8 PLUS DE 24 H EN HUMIDE - File: 114654N8M1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 12 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 °
Operations: Background 0.214,1.000 | Background 0.098,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-047-1743 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 50.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 24.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-034-0517 (D) - Dolomite, ferroan - Ca(Mg,Fe)(CO3)2 - Y: 4.55 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 1.74 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-007-0042 (I) - Muscovite-3T - (K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2 - Y: 2.65 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 1.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE - Parti N°2
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11465-8
Identification : AC 0/100µm
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée.

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**0,87**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**7,4**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,6411	73,7671
Magnésium en Mg^{2+}	0,0406	4,6731
Potassium en K^{+}	0,0529	6,0924
Sodium en Na^{+}	0,0304	3,4970
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0985	11,3354
Chlorures en Cl^{-}	0,0042	0,4884
Fluorures en F^{-}	0,0013	0,1466
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	0,8691	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 19 septembre 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU



Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27



N° DOSSIER : **11465**
CLIENT/DEMANDEUR : **Projet AA**
PROVENANCE :
ECHANTILLON : **11465-8** AC 0/100



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

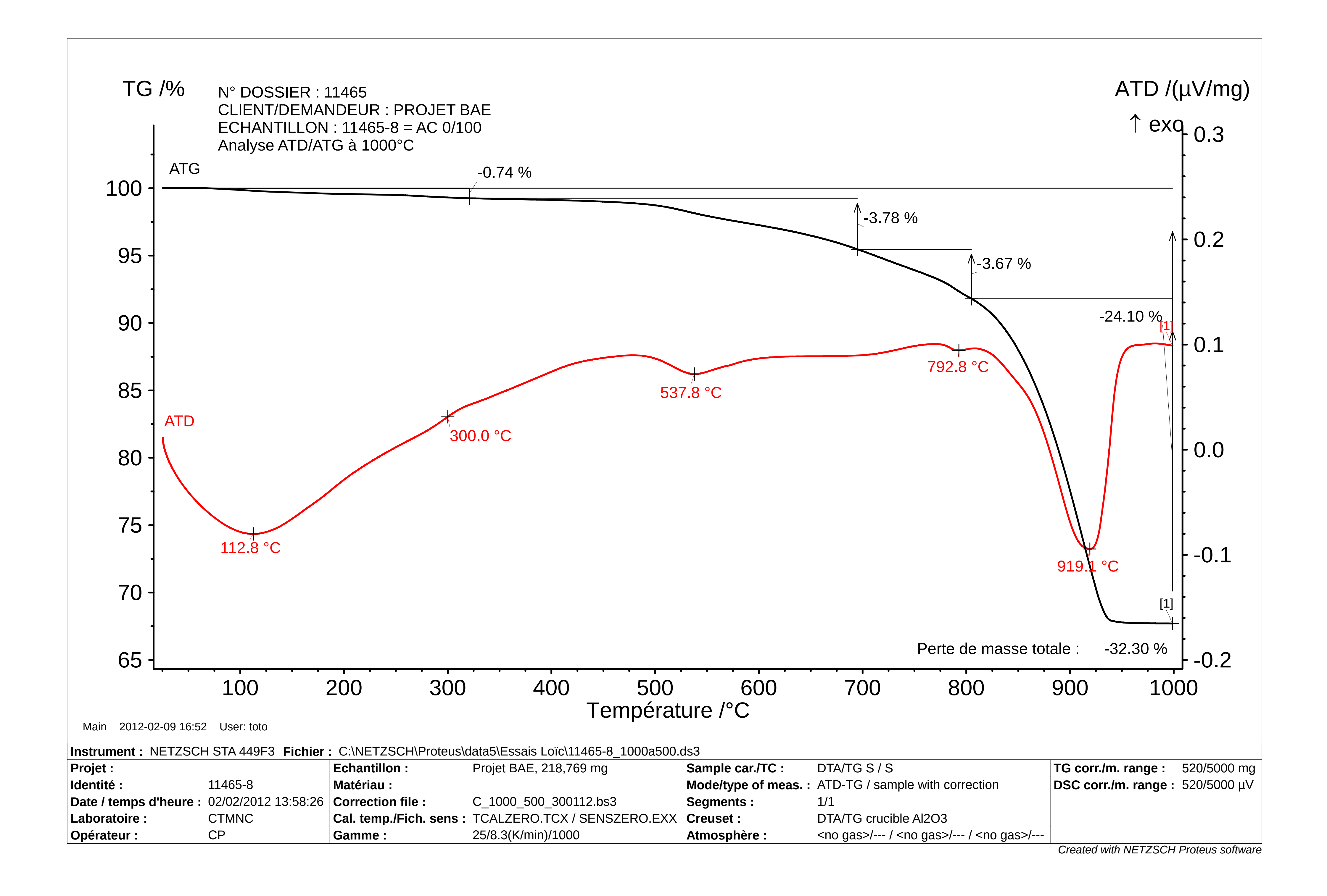
% GRAINS > DIAMETRE

100,0
80,0
60,0
40,0
20,0
0,0

<2,5	2,5	3,2	4	5	6,3	8	10	12,5	16	20	25	30	40	50	63	80	100
31,5	6,3	5,5	5,3	6,0	5,5	4,9	6,1	5,5	5,5	5,6	4,8	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

DIAMETRE en µm

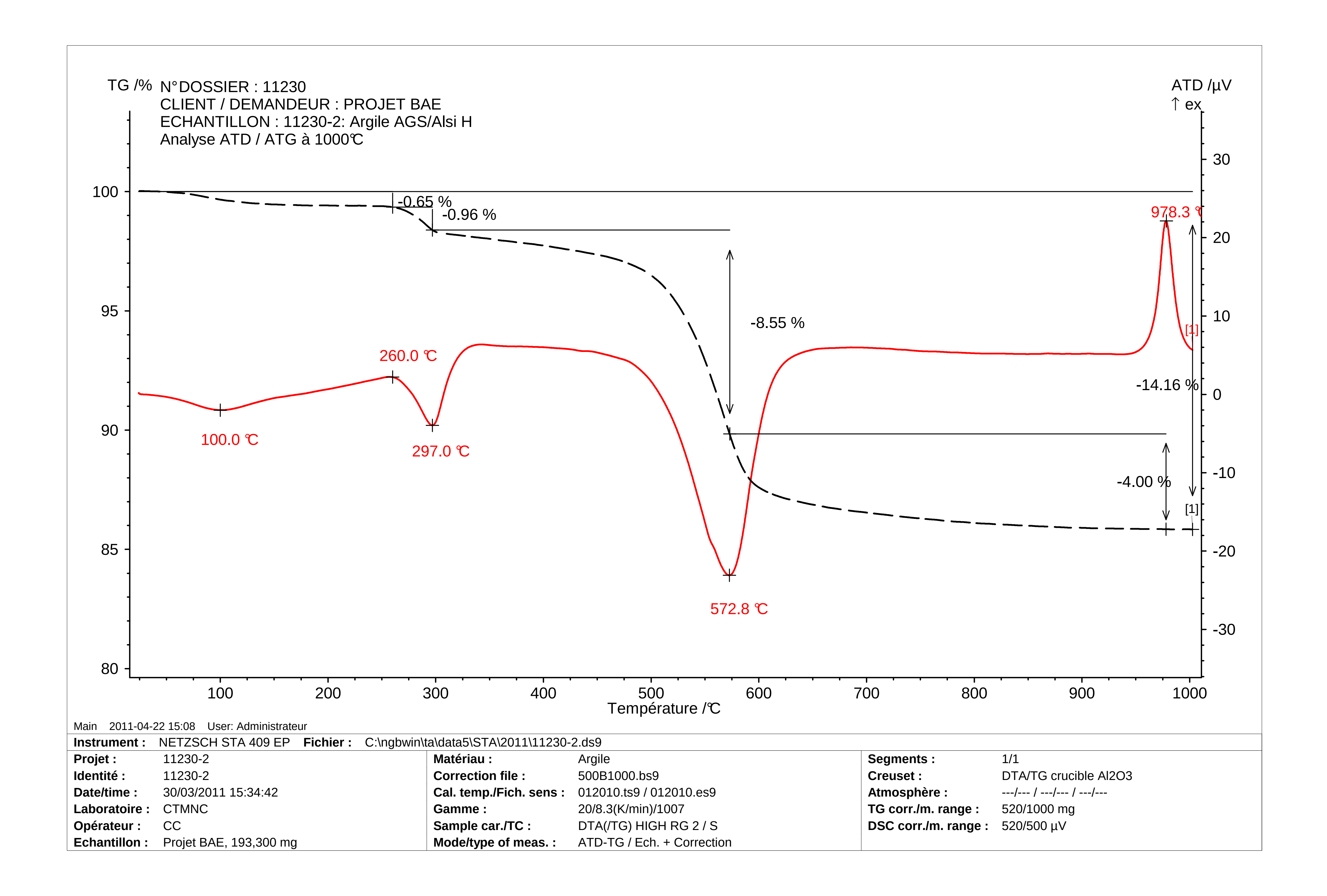
DIAMETRE	% de GRAINS
	31,5
2,5	6,3
3,2	5,5
4	5,3
5	6,0
6,3	5,5
8	4,9
10	6,1
12,5	5,5
16	5,5
20	5,6
25	4,8
32	2,3
40	0,0
50	0,0
63	0,0
80	0,0
100	0,0
125	0,0
160	0,0
200	0,0
250	0,0
315	0,0
400	0,0
500	0,0
630	0,0



Instrument : NETZSCH STA 449F3 **Fichier :** C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11465-8_1000a500.ds3

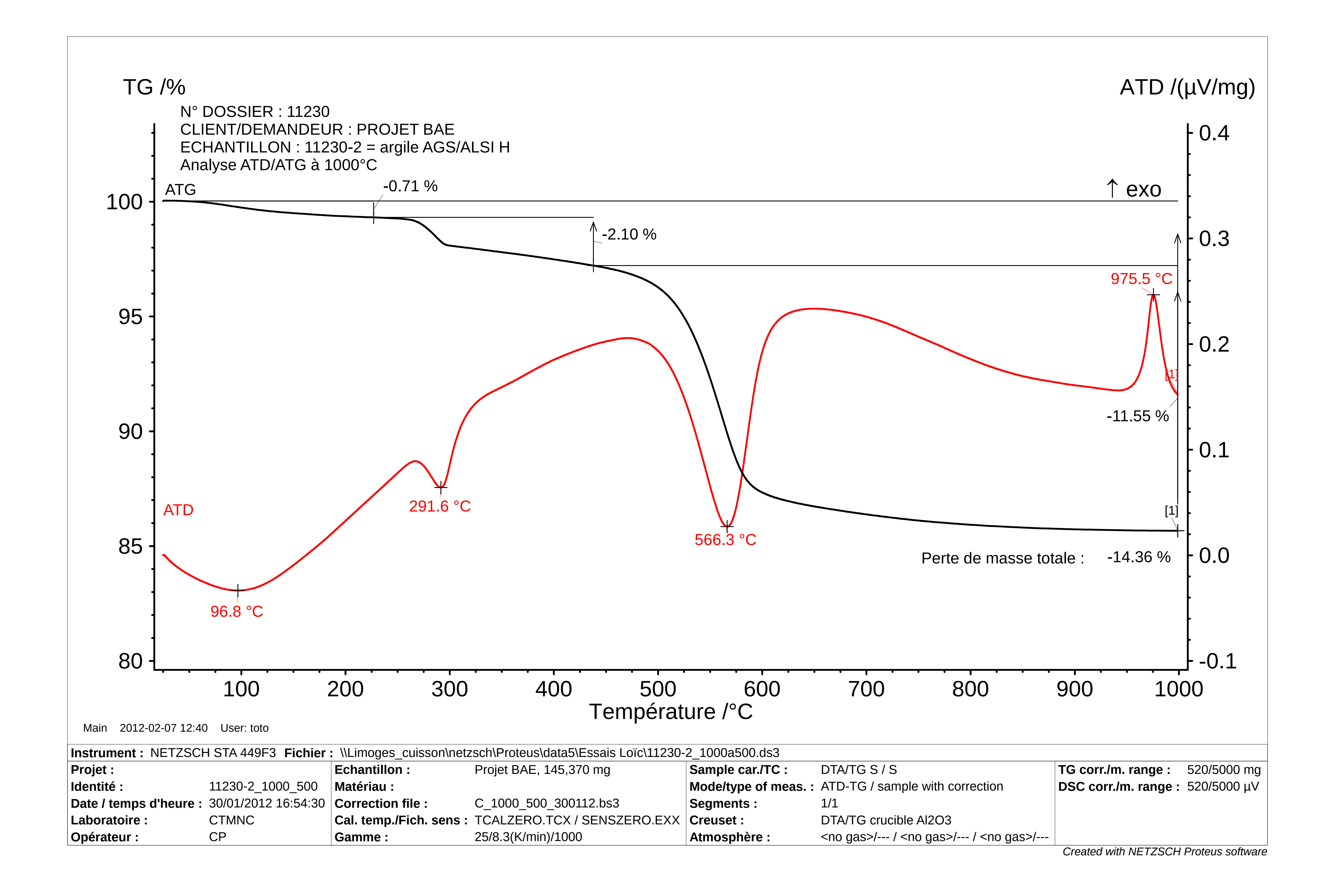
Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 218,769 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	11465-8	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	02/02/2012 13:58:26	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software



Instrument : NETZSCH STA 409 EP **Fichier :** C:\ngbwin\ta\data5\STA\2011\11230-2.ds9

Projet :	11230-2	**Matériau :**	Argile	**Segments :**	1/1
Identité :	11230-2	**Correction file :**	500B1000.bs9	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3
Date/time :	30/03/2011 15:34:42	**Cal. temp./Fich. sens :**	012010.ts9 / 012010.es9	**Atmosphère :**	---/--- / ---/--- / ---/---
Laboratoire :	CTMNC	**Gamme :**	20/8.3(K/min)/1007	**TG corr./m. range :**	520/1000 mg
Opérateur :	CC	**Sample car./TC :**	DTA(/TG) HIGH RG 2 / S	**DSC corr./m. range :**	520/500 µV
Echantillon :	Projet BAE, 193,300 mg	**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / Ech. + Correction		



Instrument : NETZSCH STA 449F3 **Fichier :** \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-2_1000a500.ds3							
Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 145,370 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	11230-2_1000_500	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	30/01/2012 16:54:30	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11230-2
Identification : Argile AGS/Alsi H
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée.
Filtration après ajout de quelques gouttes d'acide

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		0,41
Valeur du pH de la macération aqueuse		7,7
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,1205	29,4449
Magnésium en Mg^{2+}	0,0180	4,3949
Potassium en K^{+}	0,0472	11,5410
Sodium en Na^{+}	0,0700	17,1038
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,1487	36,3549
Chlorures en Cl^{-}	0,0047	1,1459
Fluorures en F^{-}	0,0001	0,0145
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	0,4091	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 26 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-2
Argile AGS/Alsi H

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	14,6	
Silice totale exprimée en SiO_2	45,3	53,0
Aluminium total exprimé Al_2O_3	37,3	43,7
Fer total exprimé en Fe_2O_3	1,1	1,3
Titane total exprimé en TiO_2	1,1	1,3
Calcium total exprimé en CaO	0,12	0,14
Magnésium total exprimé en MgO	0,11	0,12
Potassium total exprimé en K_2O	0,37	0,44
Sodium total exprimé en Na_2O	0,08	0,10
Manganèse total exprimé en MnO	0,00	0,01
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0.2	inférieure à 0.2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0.1	inférieure à 0.1
TOTAL	100,18	100,18

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré blanc

Recherches qualitatives complémentaires:

Sulfates solubles dans l'acide : légère présence nul ou traces
Sulfures décomposables par l'acide : Nul; autres composés soufrés :présence
Carbonates : légère présence nul ou traces
Chlorures solubles dans l'acide nitrique: légère présence nul ou traces

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11230-2
Identification : Argile AGS/Alsi H
Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011
Date de réalisation de l'essai : 1 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,31	0,04	3,1	0,4
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	0,29	0,05	2,9	0,5
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2
Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,31 +/- 0,04

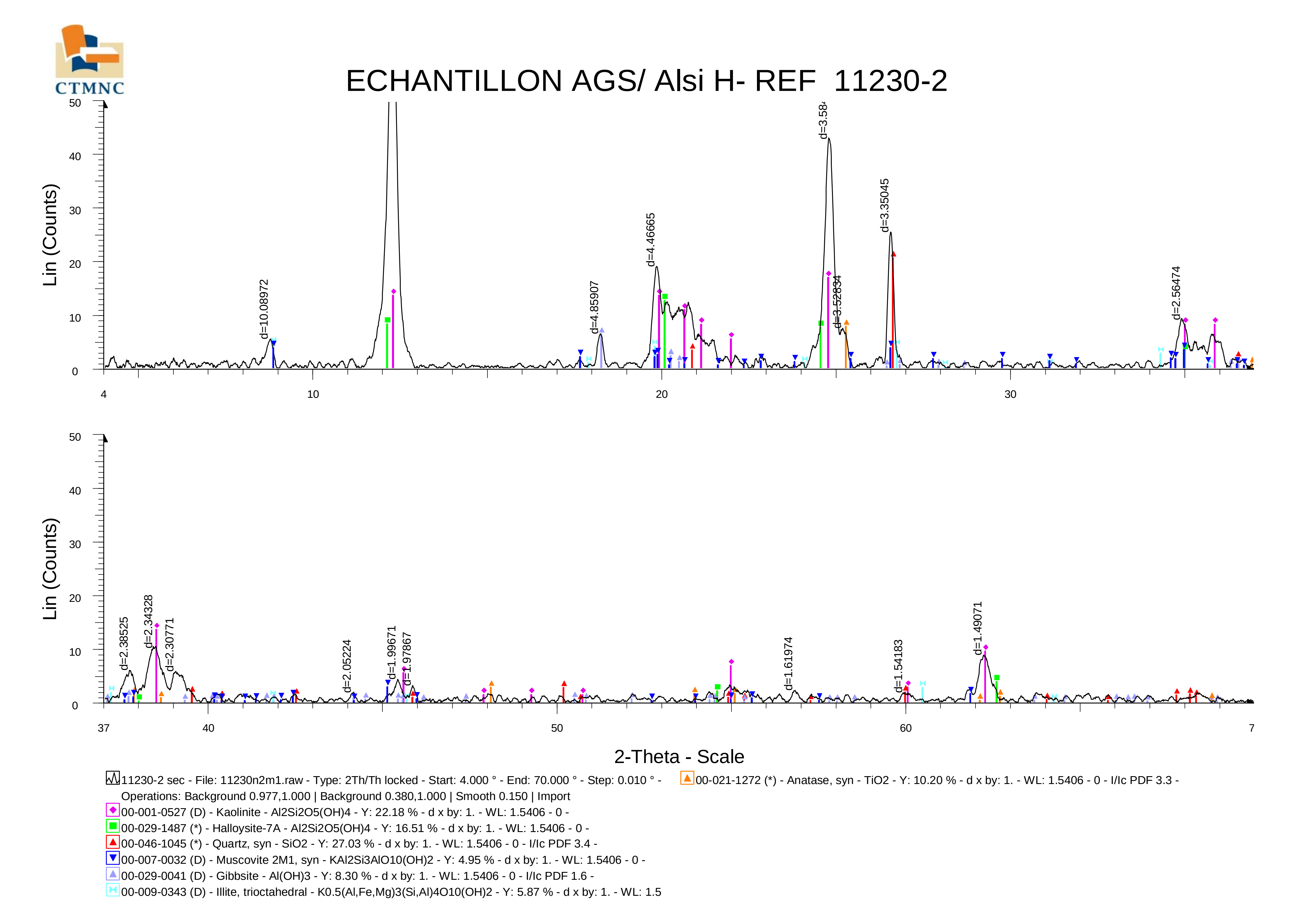
A Clamart,le 7 juin 2011

Manager d'Unité Technique Chimie

La Responsable de l'essai

M.ABDOU

C.LEUENBERGER



CTMNC
ECHANTILLON AGS/ Alsi H- REF 11230-2
Lin (Counts)
d=10.08972
d=4.85907
d=4.46665
d=3.58
d=3.52834
d=3.35045
d=2.56474
d=2.38525
d=2.34328
d=2.30771
d=2.05224
d=1.99671
d=1.97867
d=1.61974
d=1.54183
d=1.49071
2-Theta - Scale
11230-2 sec - File: 11230n2m1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° -
Operations: Background 0.977,1.000 | Background 0.380,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 22.18 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-029-1487 (*) - Halloysite-7A - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 16.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 27.03 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-007-0032 (D) - Muscovite 2M1, syn - KAl2Si3AlO10(OH)2 - Y: 4.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-029-0041 (D) - Gibbsite - Al(OH)3 - Y: 8.30 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.6 -
00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 5.87 % - d x by: 1. - WL: 1.5
00-021-1272 (*) - Anatase, syn - TiO2 - Y: 10.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.3 -

N°DOSSIER : **11230**
CLIENT/DEMANDEUR : **L. RONSOUX**
PROVENANCE : **Projet AA (BAE)**
ECHANTILLON : **11230-2**
Argile AGS/Alsi H

Présence de grains effervescents > 200 µm : **0.0**
Diamètre maxi = **0.0 mm**
% > 500 µm = **0.0 %**
%> 40µm = **0.0 %**



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

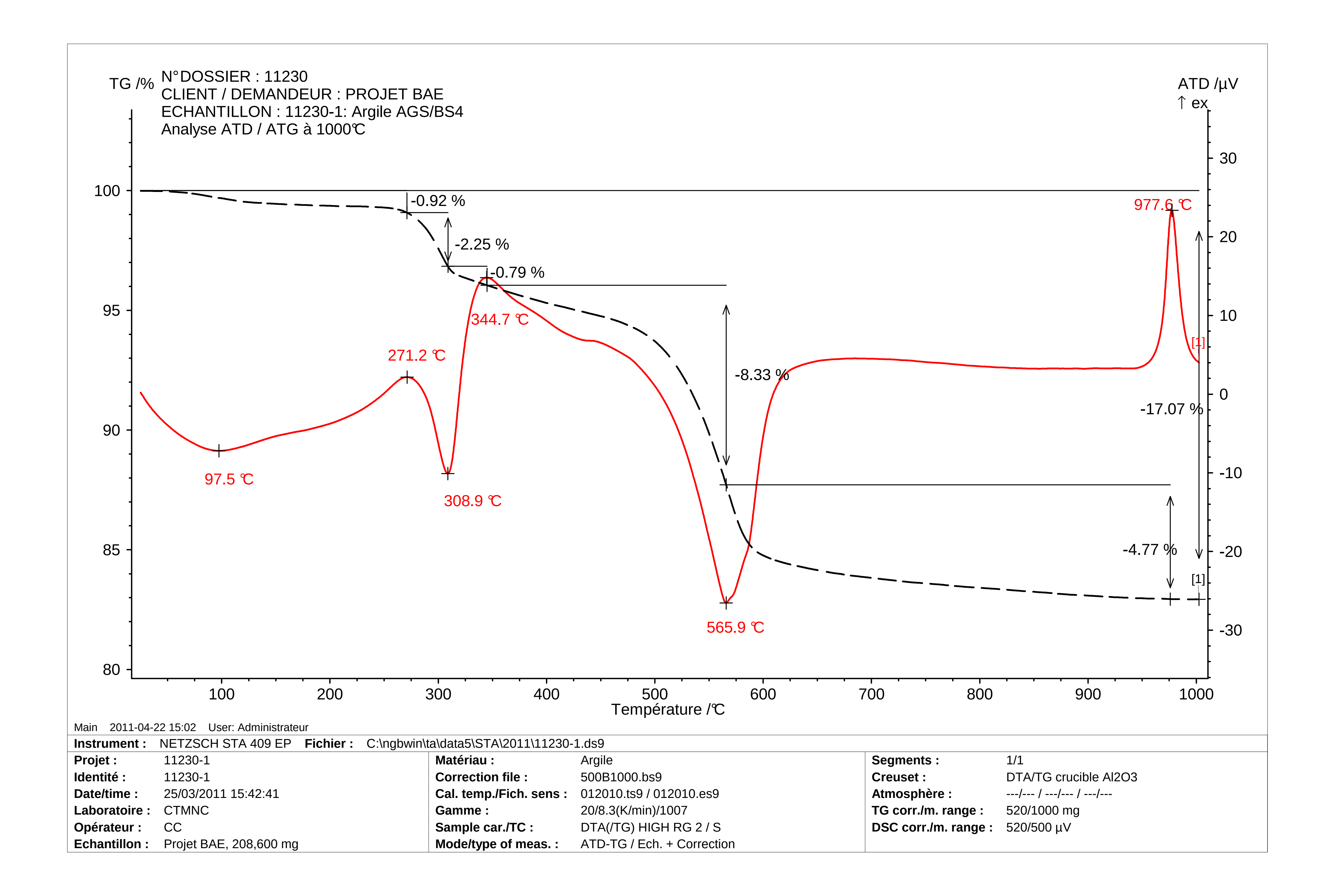
%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

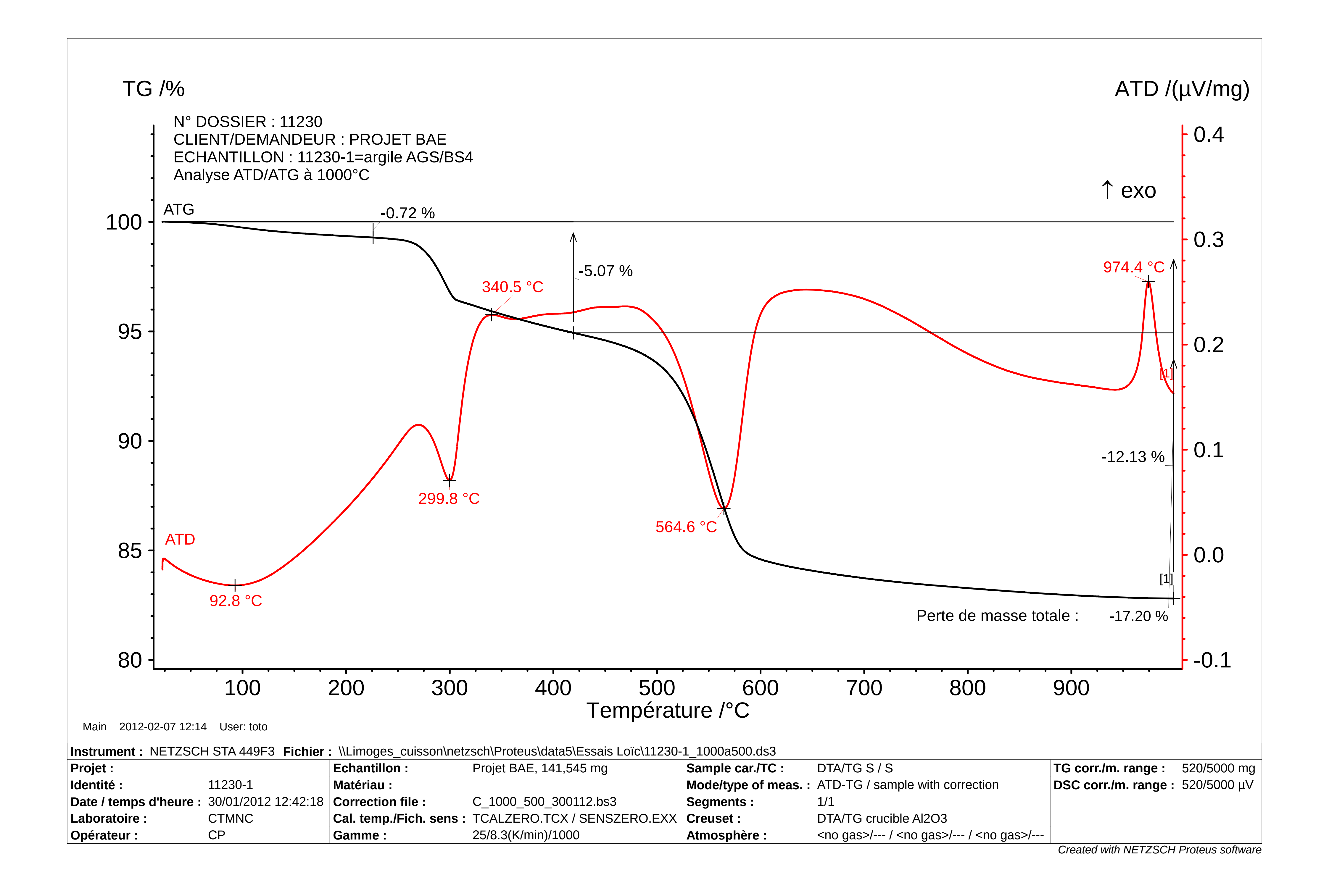
DIAMETRES EN µm	<2,5	3.2	4	5	6.3	8	10	12.5	16	20	25	30	40	50	63	80
Courbe différentielle	71.7	3.0	3.1	2.6	2.8	2.8	2.0	2.0	2.2	2.0	1.5	0.9	0.8	0.0	0.0	0.0

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	71.7
3.2	74.7
4	77.8
5	80.4
6.3	83.2
8	86.0
10	88.0
12.5	90.0
16	92.2
20	94.2
25	95.7
32	96.6
40	97.4
50	97.4
63	97.4
80	97.4

12/04/2011



TG /%
N°DOSSIER : 11230
CLIENT / DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11230-1: Argile AGS/BS4
Analyse ATD / ATG à 1000℃
ATD /µV
↑ ex
100
95
90
85
80
30
20
10
0
-10
-20
-30
-0.92 %
-2.25 %
-0.79 %
-8.33 %
-17.07 %
-4.77 %
977.6 ℃
344.7 ℃
271.2 ℃
97.5 ℃
308.9 ℃
565.9 ℃
[1]
[1]
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Température /℃
Main 2011-04-22 15:02 User: Administrateur
Instrument : NETZSCH STA 409 EP Fichier : C:\ngbwin\ta\data5\STA\2011\11230-1.ds9
Projet : 11230-1
Identité : 11230-1
Date/time : 25/03/2011 15:42:41
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CC
Echantillon : Projet BAE, 208,600 mg
Matériau : Argile
Correction file : 500B1000.bs9
Cal. temp./Fich. sens : 012010.ts9 / 012010.es9
Gamme : 20/8.3(K/min)/1007
Sample car./TC : DTA(/TG) HIGH RG 2 / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / Ech. + Correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : ---/--- / ---/--- / ---/---
TG corr./m. range : 520/1000 mg
DSC corr./m. range : 520/500 µV


TG /%
ATD /(µV/mg)
N° DOSSIER : 11230
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11230-1=argile AGS/BS4
Analyse ATD/ATG à 1000°C
↑ exo
ATG
ATD
-0.72 %
-5.07 %
-12.13 %
340.5 °C
299.8 °C
564.6 °C
92.8 °C
974.4 °C
[1]
[1]
Perte de masse totale :
-17.20 %
100
95
90
85
80
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
100
200
300
400
500
600
700
800
900
Température /°C
Main 2012-02-07 12:14 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-1_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11230-1
Date / temps d'heure : 30/01/2012 12:42:18
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 141,545 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-1
Argile AGS/BS4

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	19,6	
Silice totale exprimée en SiO_2	38,8	48,4
Aluminium total exprimé Al_2O_3	38,5	48,0
Fer total exprimé en Fe_2O_3	0,79	0,98
Titane total exprimé en TiO_2	0,86	1,1
Calcium total exprimé en CaO	0,23	0,29
Magnésium total exprimé en MgO	0,07	0,09
Potassium total exprimé en K_2O	0,08	0,09
Sodium total exprimé en Na_2O	0,08	0,10
Manganèse total exprimé en MnO	0,00	0,00
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0.2	inférieure à 0.2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0.1	inférieure à 0.1
TOTAL	99,01	99,01

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré blanc

Recherches qualitatives complémentaires:

Sulfates solubles dans l'acide : légère présence nul ou traces
Sulfures décomposables par l'acide : Nul; autres composés soufrés :présence
Carbonates : légère présence nul ou traces
Chlorures solubles dans l'acide nitrique: légère présence nul ou traces

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE

Provenance : -

Adresse : - -

Numéro du dossier : 1809810

Référence échantillon : 11230-1

Identification : Argile AGS/BS4

Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011

Date de réalisation de l'essai : 1 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	1,08	0,05	10,8	0,5
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	1,09	0,06	10,9	0,6
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2

Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 1,08 +/- 0,05

A Clamart,le 7 juin 2011

La Responsable de l'essai

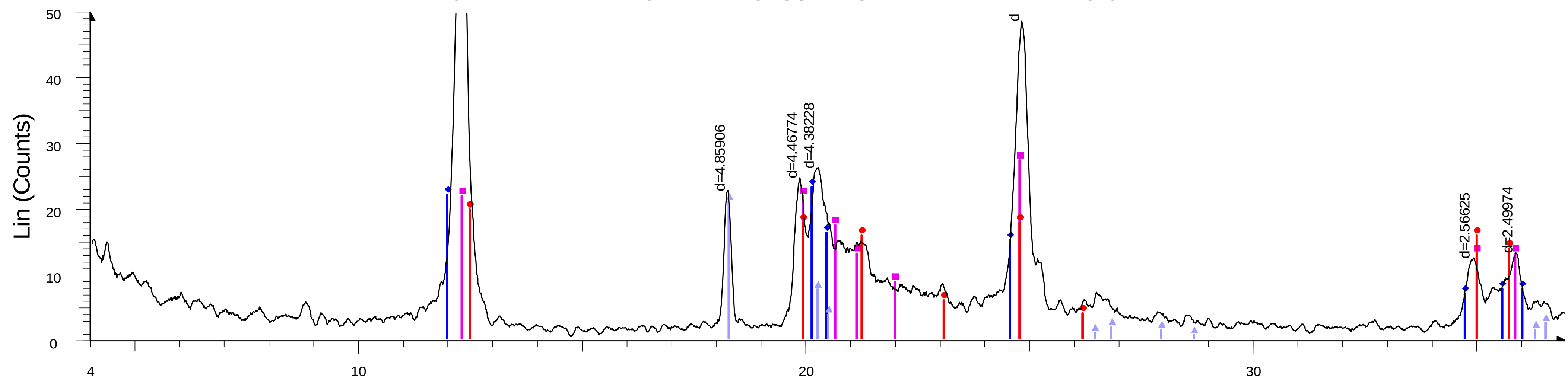
Manager d'Unité Technique Chimie

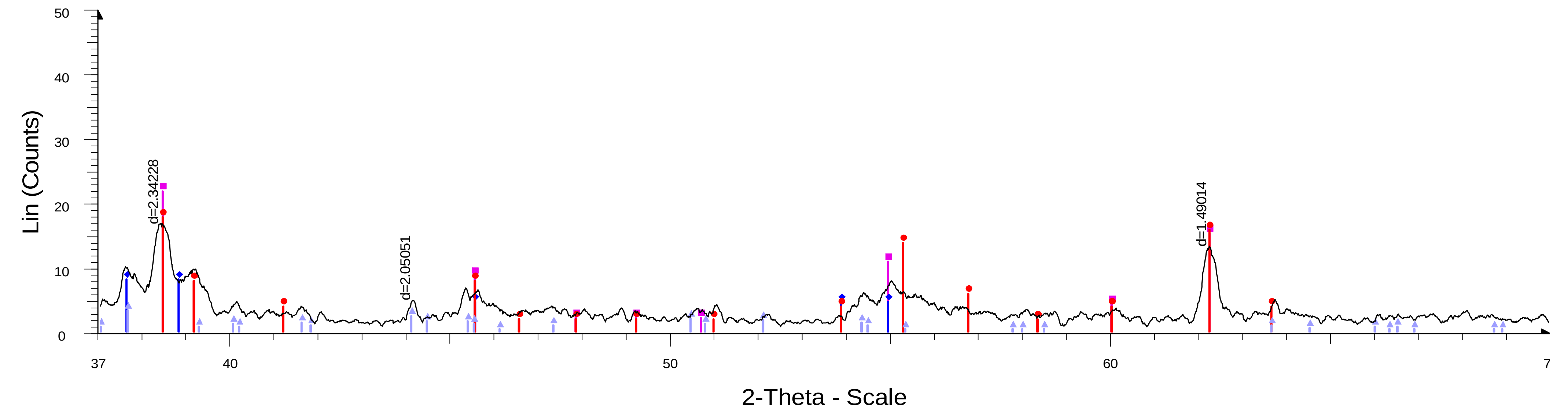
M.ABDOU

C.LEUENBERGER



ECHANTILLON AGS/ BS4- REF 11230-1





11230-1 sec - File: 11230n1m1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 14 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° - Operations: Smooth 0.150 | Import

00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 30.94 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-013-0375 (D) - Halloysite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 26.37 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-003-0052 (D) - Kaolinite - Al2O3.2SiO2.2H2O - Y: 22.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-029-0041 (D) - Gibbsite - Al(OH)3 - Y: 23.88 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 1.6 -



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11230-1
Identification : Argile AGS/BS4
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée.
Filtration après ajout de quelques gouttes d'acide

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**0,52**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**6,9**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca $^{2+}$	0,2093	40,6133
Magnésium en Mg $^{2+}$	0,0229	4,4378
Potassium en K $^{+}$	0,0250	4,8409
Sodium en Na $^{+}$	0,0525	10,1885
Sulfates en SO4 $^{2-}$	0,2018	39,1632
Chlorures en Cl $^{-}$	0,0038	0,7276
Fluorures en F $^{-}$	0,0001	0,0287
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	0,5154	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 30 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU

.

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr
Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196

N°DOSSIER : **11230**
CLIENT/DEMANDEUR : **L. RONSOUX**
PROVENANCE : **Projet AA (BAE)**
ECHANTILLON : **11230-1**
Argile AGS/BS4

Présence de grains effervescents > 200 µm : **0.0**
Diamètre maxi = **0.0 mm**
% > 500 µm = **0.0 %**
%> 40µm = **0.0 %**




ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0

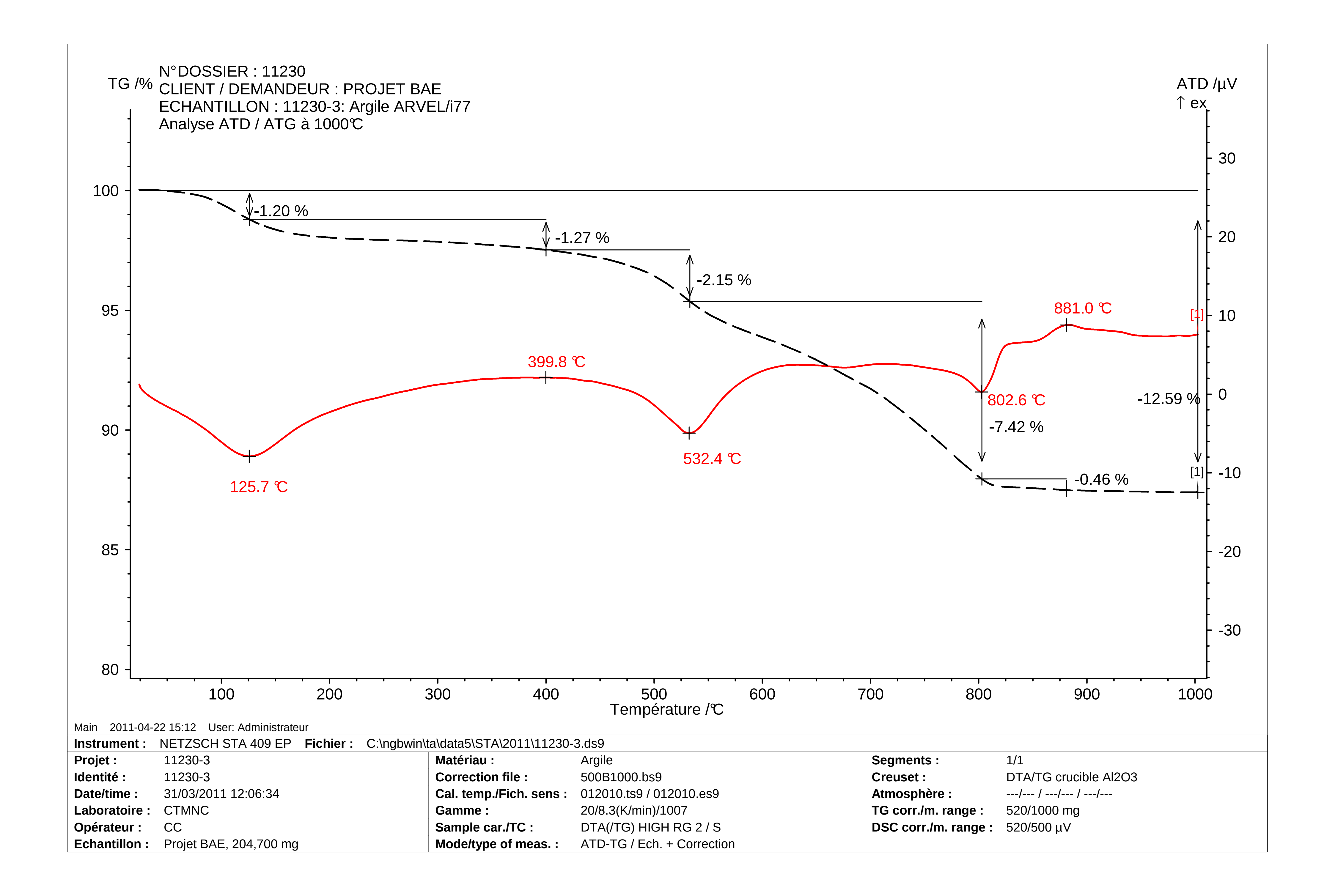
71.1 2.7 3.3 2.9 2.3 3.2 2.5 2.9 3.3 2.0 1.0 1.8 0.9 0.0 0.0 0.0

<2,5 3.2 4 5 6.3 8 10 12.5 16 20 25 30 40 50 63 80

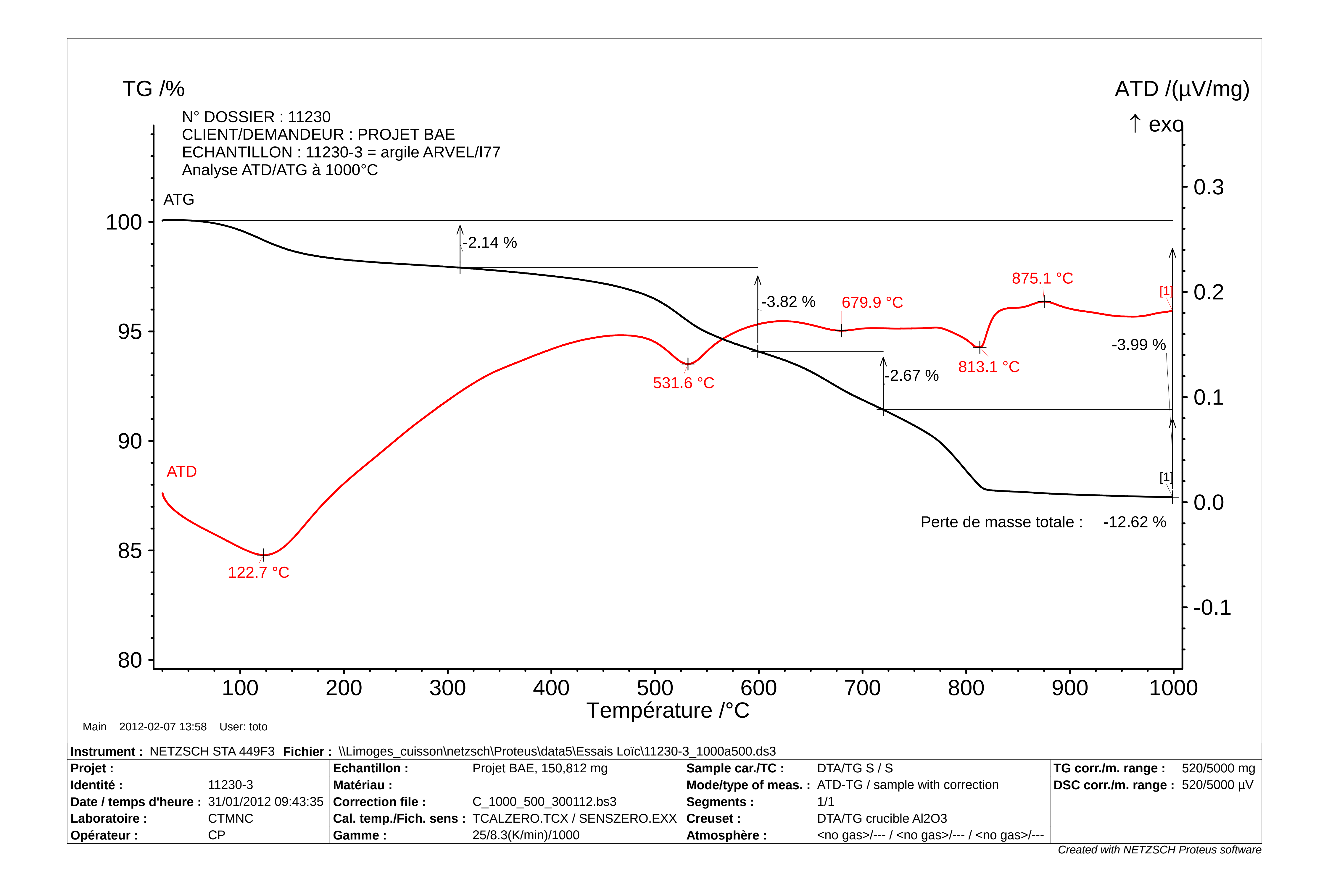
DIAMETRES EN µm

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	71.1
3.2	73.8
4	77.1
5	80.0
6.3	82.3
8	85.5
10	87.9
12.5	90.8
16	94.1
20	96.1
25	97.1
32	98.9
40	99.9
50	99.9
63	99.9
80	99.9

12/04/2011



N°DOSSIER : 11230
CLIENT / DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11230-3: Argile ARVEL/i77
Analyse ATD / ATG à 1000°C
TG /%
ATD /µV
↑ ex
-1.20 %
-1.27 %
-2.15 %
-7.42 %
-0.46 %
-12.59 %
399.8 °C
125.7 °C
532.4 °C
802.6 °C
881.0 °C
[1]
[1]
Température /°C
100
95
90
85
80
30
20
10
0
-10
-20
-30
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Main 2011-04-22 15:12 User: Administrateur
Instrument : NETZSCH STA 409 EP Fichier : C:\ngbwin\ta\data5\STA\2011\11230-3.ds9
Projet : 11230-3
Identité : 11230-3
Date/time : 31/03/2011 12:06:34
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CC
Echantillon : Projet BAE, 204,700 mg
Matériau : Argile
Correction file : 500B1000.bs9
Cal. temp./Fich. sens : 012010.ts9 / 012010.es9
Gamme : 20/8.3(K/min)/1007
Sample car./TC : DTA(/TG) HIGH RG 2 / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / Ech. + Correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : ---/--- / ---/--- / ---/---
TG corr./m. range : 520/1000 mg
DSC corr./m. range : 520/500 µV


TG /%
ATD /(µV/mg)
↑ exo
N° DOSSIER : 11230
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11230-3 = argile ARVEL/I77
Analyse ATD/ATG à 1000°C
ATG
ATD
-2.14 %
-3.82 %
-2.67 %
-3.99 %
[1]
[1]
875.1 °C
679.9 °C
813.1 °C
531.6 °C
122.7 °C
Perte de masse totale : -12.62 %
100
95
90
85
80
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Température /°C
Main 2012-02-07 13:58 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-3_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11230-3
Date / temps d'heure : 31/01/2012 09:43:35
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 150,812 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11230-3
Identification : Argile ARVEL/I77
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée. Filtration après ajout de quelques gouttes d'acide

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**0,86**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**7,9**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,2181	25,2545
Magnésium en Mg^{2+}	0,0825	9,5566
Potassium en K^{+}	0,5034	58,2983
Sodium en Na^{+}	0,0382	4,4248
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0081	0,9417
Chlorures en Cl^{-}	0,0028	0,3293
Fluorures en F^{-}	0,0103	1,1948
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	0,8635	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 30 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr
Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27





ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-3
Argile ARVEL/I77

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	13,3	
Silice totale exprimée en SiO_2	43,3	49,9
Aluminium total exprimé Al_2O_3	18,7	21,6
Fer total exprimé en Fe_2O_3	5,7	6,6
Titane total exprimé en TiO_2	0,63	0,72
Calcium total exprimé en CaO	8,6	9,9
Magnésium total exprimé en MgO	3,1	3,5
Potassium total exprimé en K_2O	6,1	7,0
Sodium total exprimé en Na_2O	0,17	0,20
Manganèse total exprimé en MnO	0,08	0,09
Phosphore total exprimé en P_2O_5	0,22	0,25
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0.1	inférieure à 0.1
TOTAL	99,84	99,84

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré orangé

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11230-3
Identification : Argile Arvel/I77
Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011
Date de réalisation de l'essai : 8 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	1,67	0,08	16,7	0,8
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	au plus égale au carbone total	-	au plus égale au carbone total	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2

Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 1,67 +/- 0,08

A Clamart,le 15 juin 2011

La Responsable de l'essai

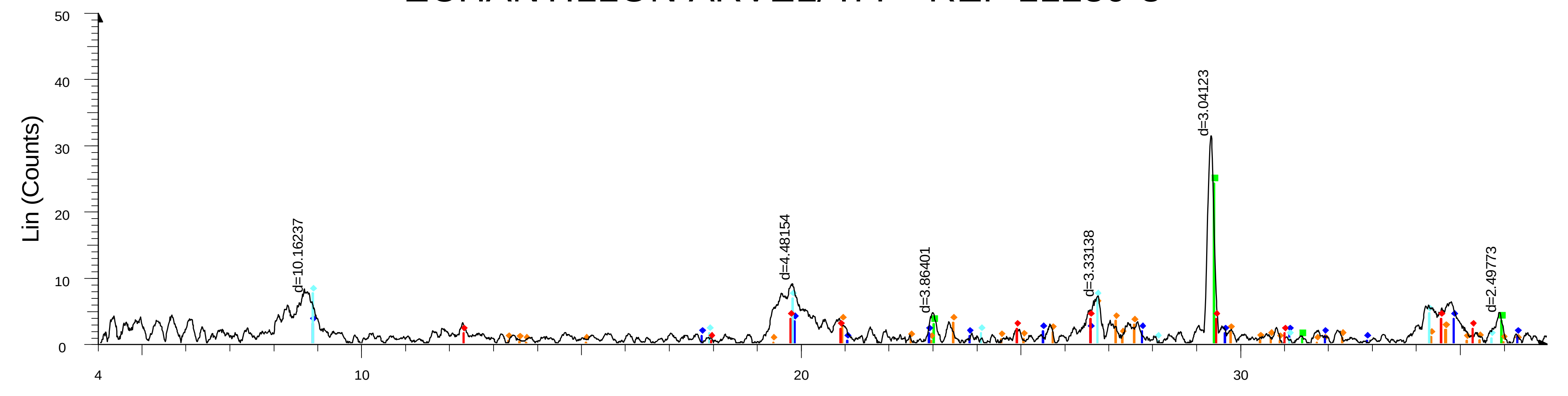
M.ABDOU

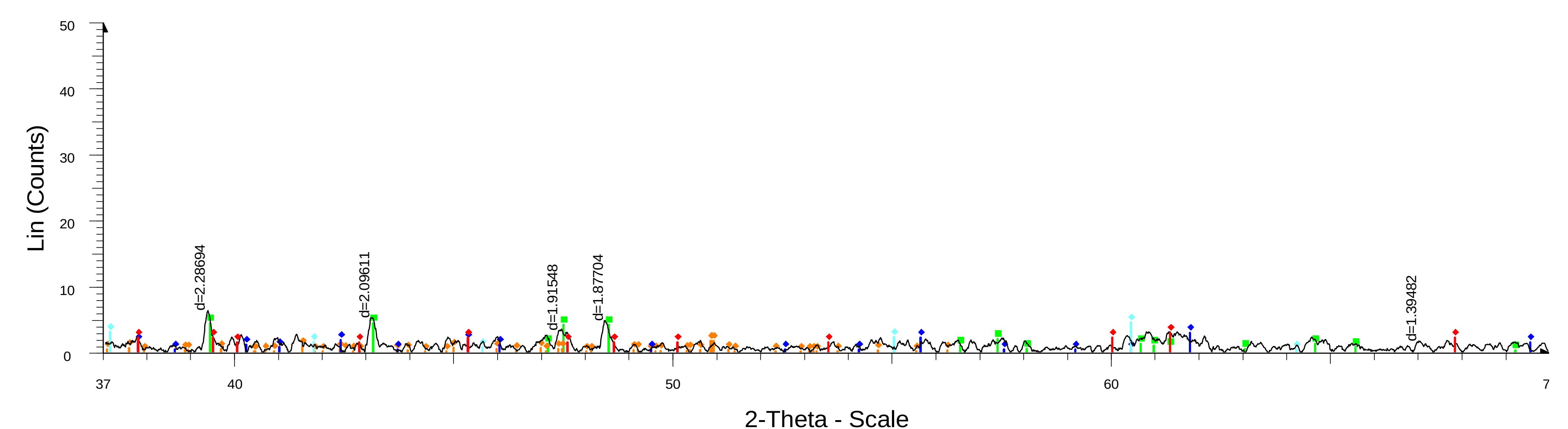
Manager d'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER



ECHANTILLON ARVEL/ I77 - REF 11230-3





11230-3 sec - File: 11230n3m1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 12 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.00 ° -
Operations: Background 0.309,1.000 | Background 0.081,1.000 | Smooth 0.119 | Import

00-005-0586 (*) - Calcite, syn - $CaCO_3$ - Y: 77.22 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 2. -

00-003-0184 (D) - Halloysite-7A - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Y: 11.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-025-0618 (*) - Sanidine, disordered - $K(Si_3Al)O_8$ - Y: 17.92 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-003-0849 (D) - Muscovite - $H_4K_2(Al,Fe)_6Si_6O_{24}$ - Y: 11.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - $K_{0.5}(Al,Fe,Mg)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$ - Y: 24.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

N°DOSSIER :	**11230**	*Présence de grains effervescents > 200 µm :*	**0.0**
CLIENT/DEMANDEUR :	**L. RONSOUX**	*Diamètre maxi =*	**0.0 mm**
PROVENANCE :	**Projet AA (BAE)**	*% > 500 µm =*	**0.0 %**
ECHANTILLON :	**11230-3**	*%> 40µm =*	**0.0 %**
	Argile ARVEL/I77		



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0

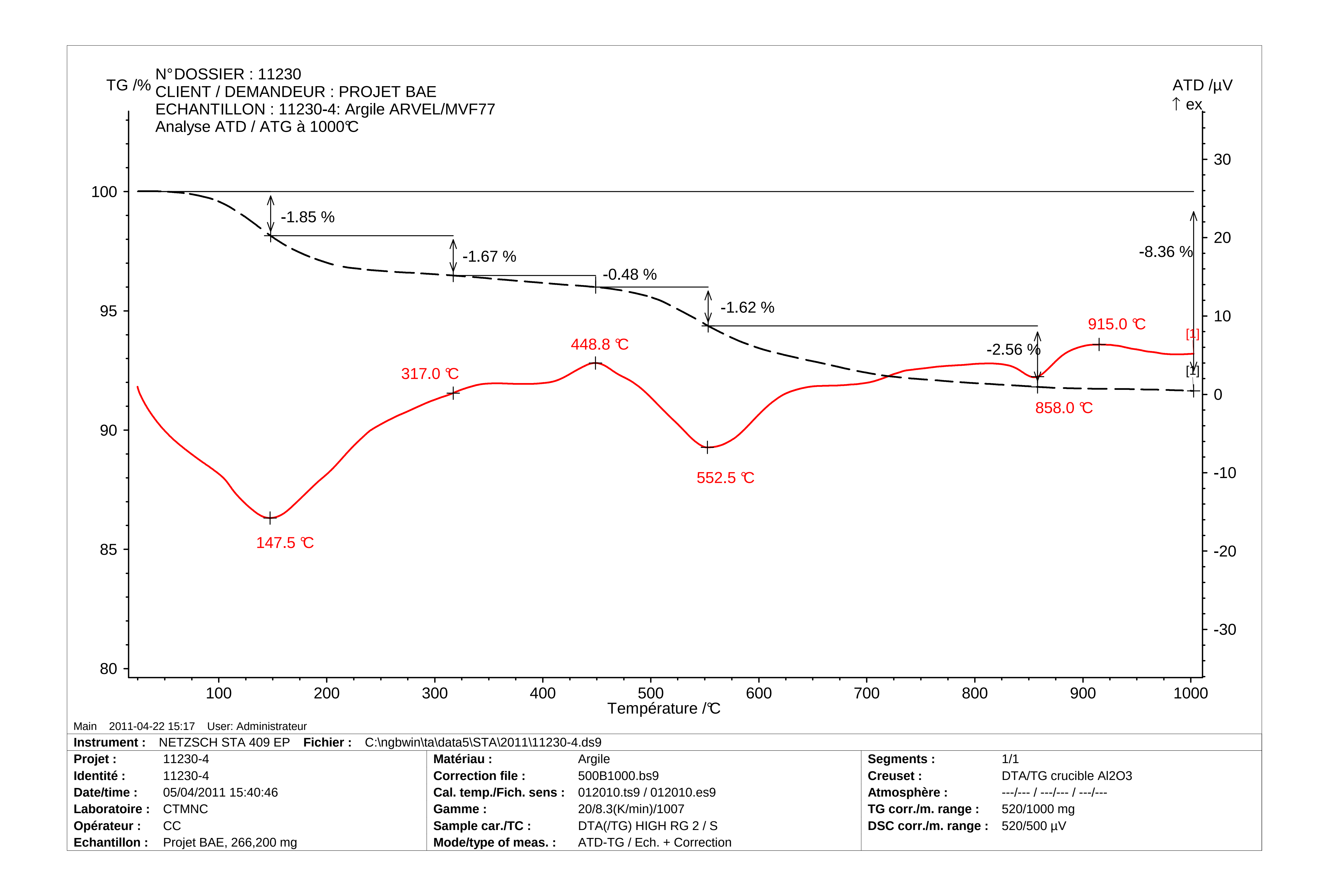
62.7 5.8 5.9 5.4 4.9 3.8 3.1 2.3 1.5 1.6 1.2 0.6 0.4 0.0 0.0 0.0

<2,5 3.2 4 5 6.3 8 10 12.5 16 20 25 30 40 50 63 80

DIAMETRES EN µm

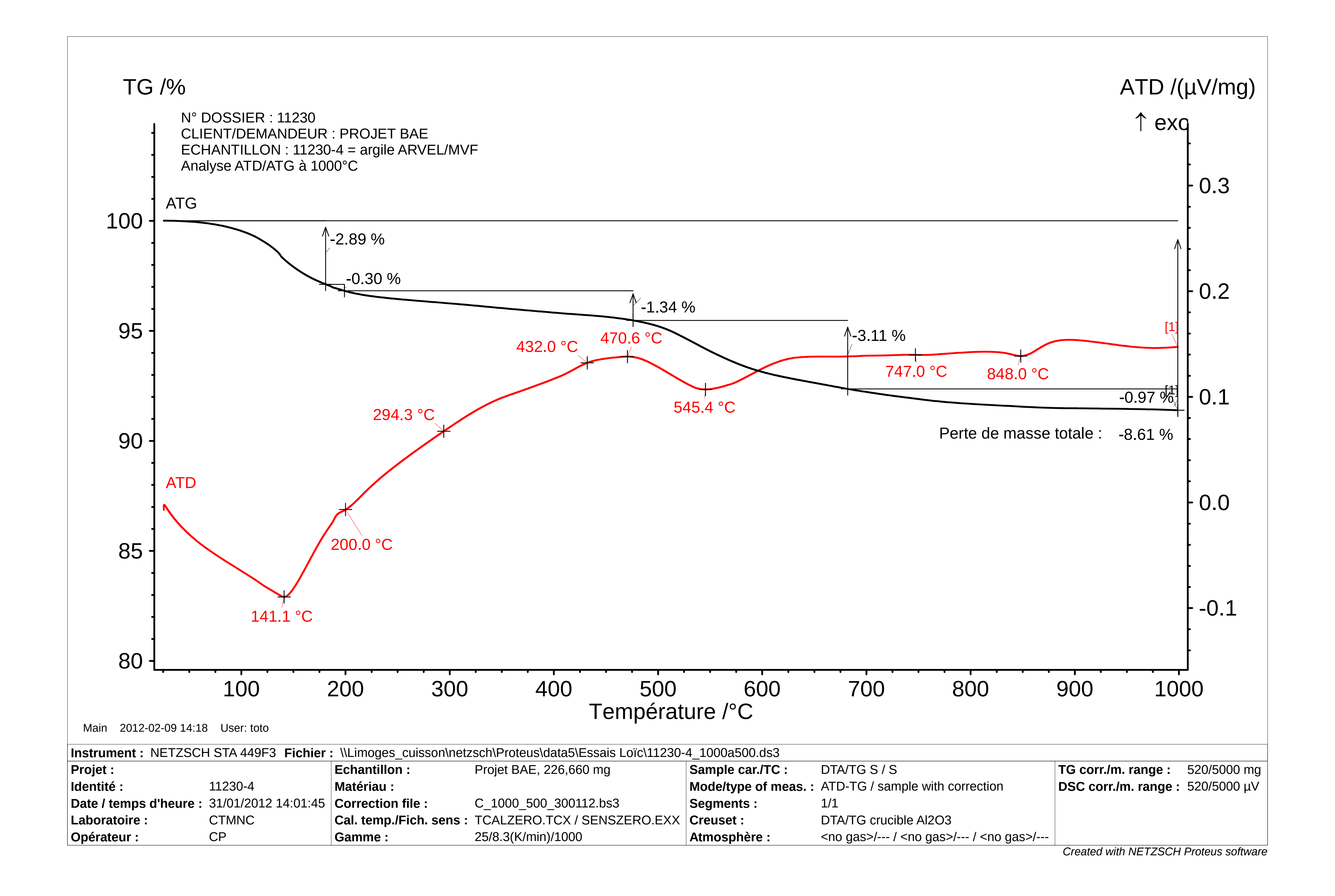
DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	62.7
3.2	68.5
4	74.3
5	79.7
6.3	84.6
8	88.5
10	91.5
12.5	93.8
16	95.4
20	96.9
25	98.1
32	98.7
40	99.1
50	99.1
63	99.1
80	99.1

12/04/2011



Instrument : NETZSCH STA 409 EP **Fichier :** C:\ngbwin\ta\data5\STA\2011\11230-4.ds9

Projet :	11230-4	**Matériau :**	Argile	**Segments :**	1/1
Identité :	11230-4	**Correction file :**	500B1000.bs9	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3
Date/time :	05/04/2011 15:40:46	**Cal. temp./Fich. sens :**	012010.ts9 / 012010.es9	**Atmosphère :**	---/--- / ---/--- / ---/---
Laboratoire :	CTMNC	**Gamme :**	20/8.3(K/min)/1007	**TG corr./m. range :**	520/1000 mg
Opérateur :	CC	**Sample car./TC :**	DTA(/TG) HIGH RG 2 / S	**DSC corr./m. range :**	520/500 µV
Echantillon :	Projet BAE, 266,200 mg	**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / Ech. + Correction		



Instrument : NETZSCH STA 449F3 **Fichier :** \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-4_1000a500.ds3

Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 226,660 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	11230-4	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	31/01/2012 14:01:45	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11230-4
Identification : Argile ARVEL/MVF77
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée.
Filtration après ajout de quelques gouttes d'acide

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**1,11**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**8,1**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,1763	15,8292
Magnésium en Mg^{2+}	0,0962	8,6341
Potassium en K^{+}	0,5331	47,8724
Sodium en Na^{+}	0,2366	21,2444
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0640	5,7434
Chlorures en Cl^{-}	0,0071	0,6354
Fluorures en F^{-}	0,0005	0,0411
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	1,1136	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 30 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr
Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-4
Argile ARVEL/MVF77

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	9,7	
Silice totale exprimée en SiO_2	55,0	60,9
Aluminium total exprimé Al_2O_3	18,0	19,9
Fer total exprimé en Fe_2O_3	6,4	7,0
Titane total exprimé en TiO_2	0,62	0,69
Calcium total exprimé en CaO	2,0	2,2
Magnésium total exprimé en MgO	3,5	3,9
Potassium total exprimé en K_2O	4,3	4,8
Sodium total exprimé en Na_2O	0,46	0,51
Manganèse total exprimé en MnO	0,15	0,16
Phosphore total exprimé en P_2O_5	0,35	0,38
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0.1	inférieure à 0.1
TOTAL	100,55	100,55

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré ocre rouge

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11230-4
Identification : Argile ARVEL/MVF77
Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011
Date de réalisation de l'essai : 8 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,25	0,08	2,5	0,8
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	0,10	0,08	1,0	0,8
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	0,15	0,11	1,5	1,1

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2

Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,25 +/- 0,08

A Clamart,le 15 juin 2011

La Responsable de l'essai

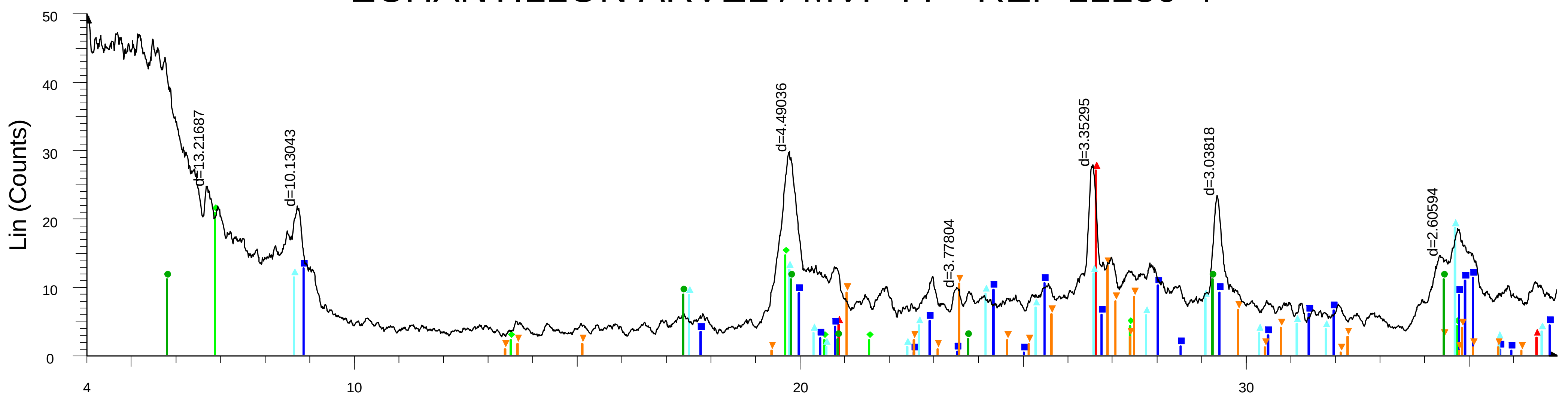
Manager d'Unité Technique Chimie

M.ABDOU

C.LEUENBERGER



ECHANTILLON ARVEL / MVF 77 - REF 11230-4



Lin (Counts)

50
40
30
20
10
0

d=2.28177
d=2.21113
d=1.81984
d=1.71252

37
40
50
60
7

2-Theta - Scale

11230-4 HUMIDE - File: 11230N4H1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 14 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
Operations: Smooth 0.150 | Import

00-012-0204 (D) - Montmorillonite - Nax(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.zH2O - Y: 40.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-002-0009 (D) - Montmorillonite - Si3.74Al2.03Fe0.03Mg0.02.O11 - Y: 21.59 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 53.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -

00-034-0175 (C) - Muscovite-2M2 - (K,Na)Al2(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 24.79 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 0.4 -

00-043-0685 (I) - Illite-2M2 - KAl2(Si3Al)O10(OH)2 - Y: 36.48 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 0.4 -

00-031-0966 (*) - Orthoclase - KAlSi3O8 - Y: 25.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

N°DOSSIER :	**11230**
CLIENT/DEMANDEUR :	**L. RONSOUX**
PROVENANCE :	**Projet AA (BAE)**
ECHANTILLON :	**11230-4**
	Argile ARVEL/MVF77

Présence de grains effervescents > 200 µm :	**0.0**
Diamètre maxi =	**0.0 mm**
% > 500 µm =	**0.0 %**
%> 40µm =	**0.0 %**



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	86.6
3.2	88.7
4	91.0
5	92.6
6.3	94.2
8	95.4
10	96.7
12.5	97.1
16	97.9
20	98.3
25	98.6
32	99.3
40	100.0
50	100.0
63	100.0
80	100.0

12/04/2011



N°DOSSIER :	**11230**	*Présence de grains effervescents > 200 µm :*	**0.0**
CLIENT/DEMANDEUR :	**L. RONSOUX**	*Diamètre maxi =*	**0.0 mm**
PROVENANCE :	**Projet AA (BAE)**	*% > 500 µm =*	**0.0 %**
ECHANTILLON :	**11230-4**	*%> 40µm =*	**0.0 %**
	Argile ARVEL/MVF77		

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

DIAMETRES EN µm	<2,5	3.2	4	5	6.3	8	10	12.5	16	20	25	30	40	50	63	80
Courbe différentielle	86.6	2.1	2.3	1.6	1.6	1.3	1.3	0.4	0.8	0.4	0.3	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0

Axe vertical : 0.0 – 10.0 – 20.0 – 30.0 – 40.0 – 50.0 – 60.0 – 70.0 – 80.0 – 90.0 – 100.0

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	86.6
3.2	88.7
4	91.0
5	92.6
6.3	94.2
8	95.4
10	96.7
12.5	97.1
16	97.9
20	98.3
25	98.6
32	99.3
40	100.0
50	100.0
63	100.0
80	100.0

12/04/2011



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
PROVENANCE : -
Echantillon : 11465-7
Fine Rouge 0-100µm

MODE OPERATOIRE : voir au verso

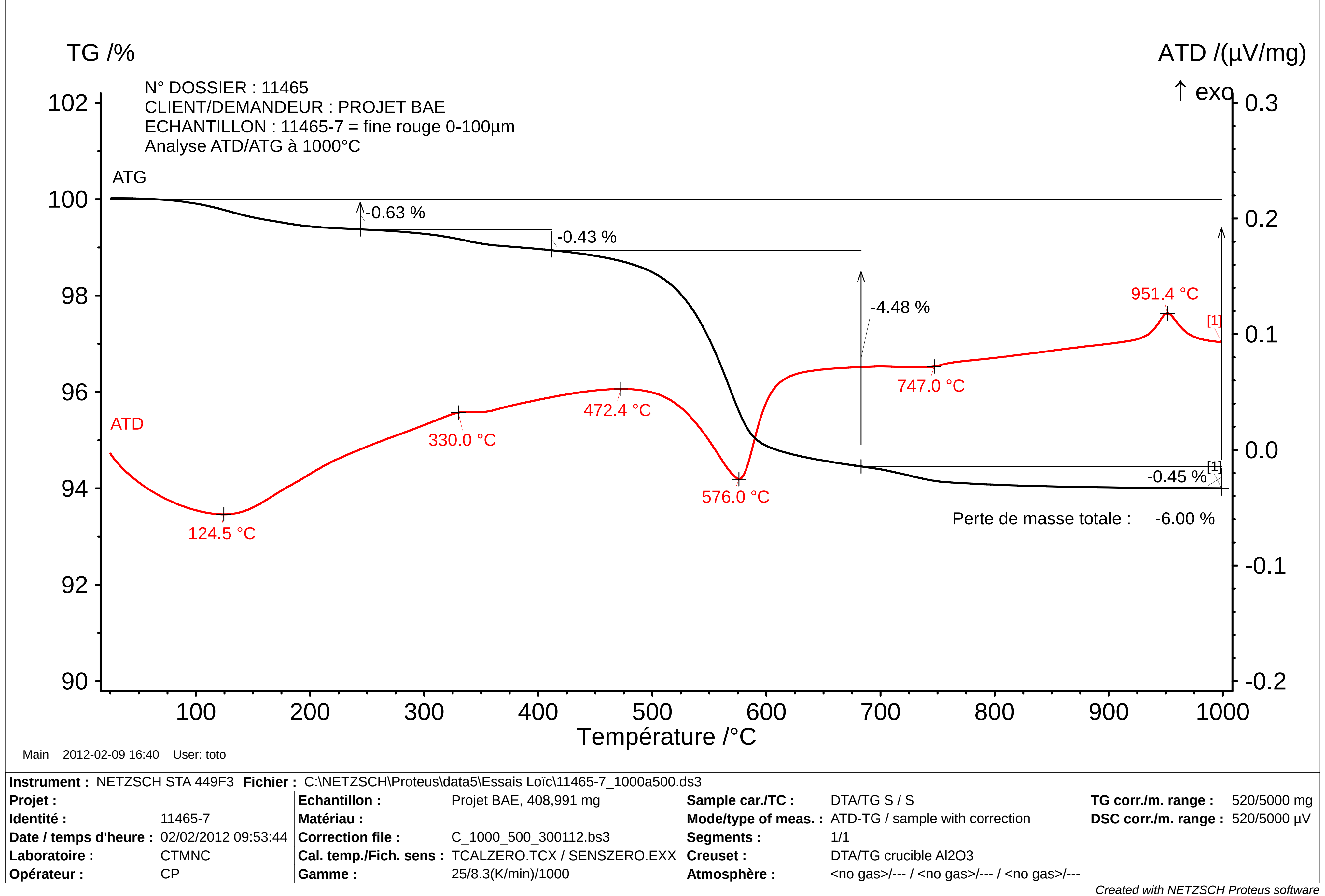
DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	6,3	
Silice totale exprimée en SiO_2	74,5	79,5
Aluminium total exprimé Al_2O_3	14,0	14,9
Fer total exprimé en Fe_2O_3	3,7	3,9
Titane total exprimé en TiO_2	0,56	0,60
Calcium total exprimé en CaO	0,48	0,51
Magnésium total exprimé en MgO	0,30	0,32
Potassium total exprimé en K_2O	0,50	0,53
Sodium total exprimé en Na_2O	0,05	0,05
Manganèse total exprimé en MnO	inférieure à 0,05	inférieure à 0,05
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	100,37	100,37
Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C : Aggloméré orange		

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 8 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU



TG /%
ATD /(µV/mg)
↑ exo
N° DOSSIER : 11465
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11465-7 = fine rouge 0-100µm
Analyse ATD/ATG à 1000°C
ATG
ATD
-0.63 %
-0.43 %
-4.48 %
-0.45 %
[1]
[1]
124.5 °C
330.0 °C
472.4 °C
576.0 °C
747.0 °C
951.4 °C
Perte de masse totale : -6.00 %
102
100
98
96
94
92
90
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Température /°C
Main 2012-02-09 16:40 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11465-7_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11465-7
Date / temps d'heure : 02/02/2012 09:53:44
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 408,991 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	04
date d'application		03/09/2011

RAPPORT D'ESSAI
DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11465-7
Identification : Fine Rouge 0-100µm
Date de réception de l'échantillon : 8 mai 2011
Date de réalisation de l'essai : 25 août 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,11	0,06	1,1	0,6
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	au plus égale au carbone total	-	au plus égale au carbone total	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2

Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,11 +/- 0,06

A Clamart,le 5 septembre 2011

La Responsable de l'essai

M.ABDOU

Manager d'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

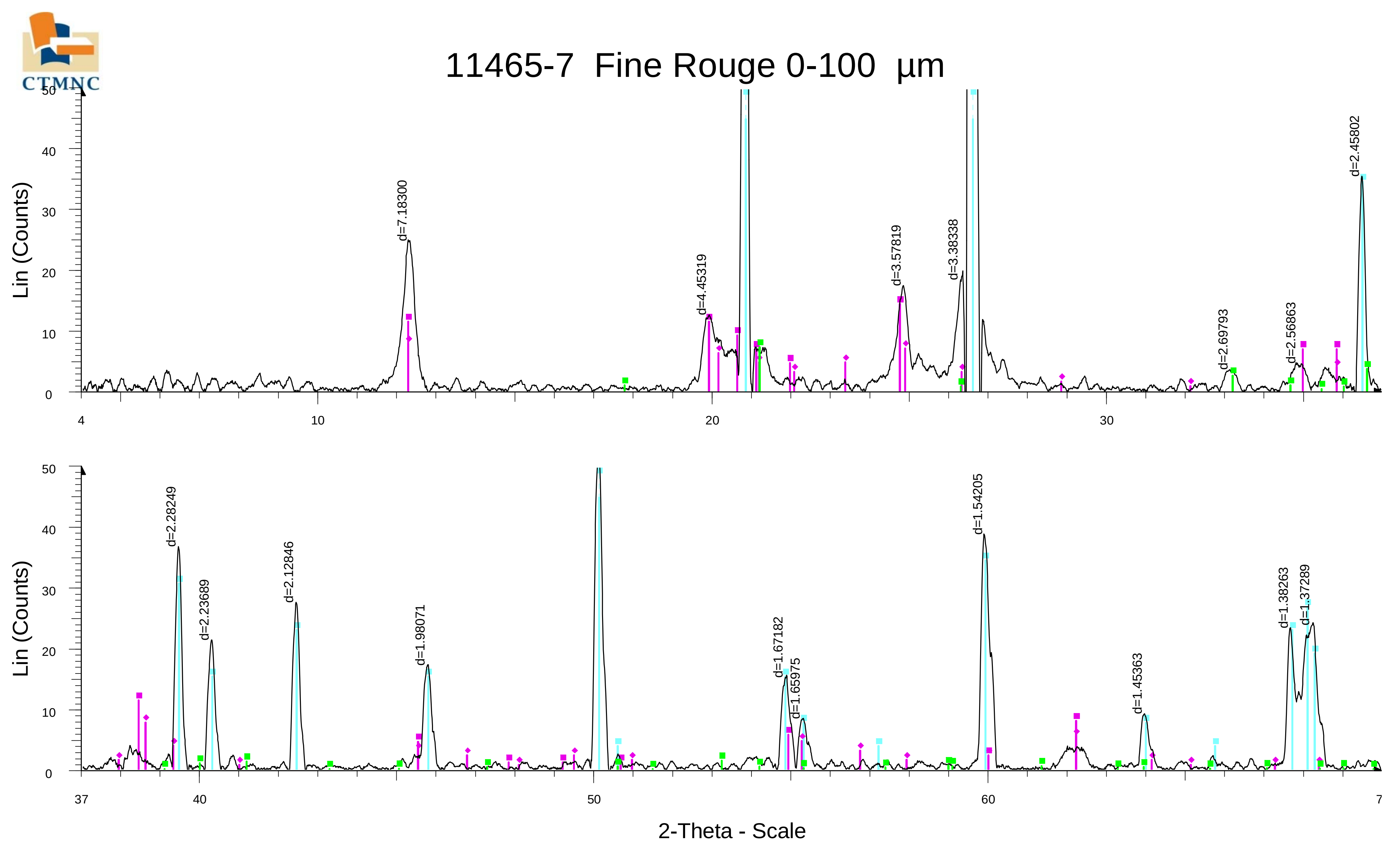
Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196




CTMNC
11465-7 Fine Rouge 0-100 µm
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
d=7.18300
d=4.45319
d=3.57819
d=3.38338
d=2.69793
d=2.56863
d=2.45802
d=2.28249
d=2.23689
d=2.12846
d=1.98071
d=1.67182
d=1.65975
d=1.54205
d=1.45363
d=1.38263
d=1.37289
11465-7 PLUS DE 24 H HUMIDE - File: 11465N7M1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 13 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Ch
Operations: Background 0.457,1.000 | Background 0.145,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 2.50 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 66.99 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-029-0713 (I) - Goethite - FeO(OH) - Y: 1.26 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-002-0105 (D) - Kaolinite - H4Al2Si2O9 - Y: 1.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE - Parti N°2
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11465-7
Identification : Fine rouge 0-100µm
Conditions d'extraction : Macération à 20 g dans 1litre d'eau déminéralisée.

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**0,44**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**7,3**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,2979	67,3131
Magnésium en Mg^{2+}	0,0137	3,0885
Potassium en K^{+}	0,0875	19,7684
Sodium en Na^{+}	0,0352	7,9497
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0026	0,5965
Chlorures en Cl^{-}	0,0051	1,1465
Fluorures en F^{-}	0,0006	0,1373
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	0,4425	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 19 septembre 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27



N° DOSSIER : **11465**
CLIENT/DEMANDEUR : **Projet AA**
PROVENANCE :
ECHANTILLON : **11465-7** Fine rouge 0-100 µm



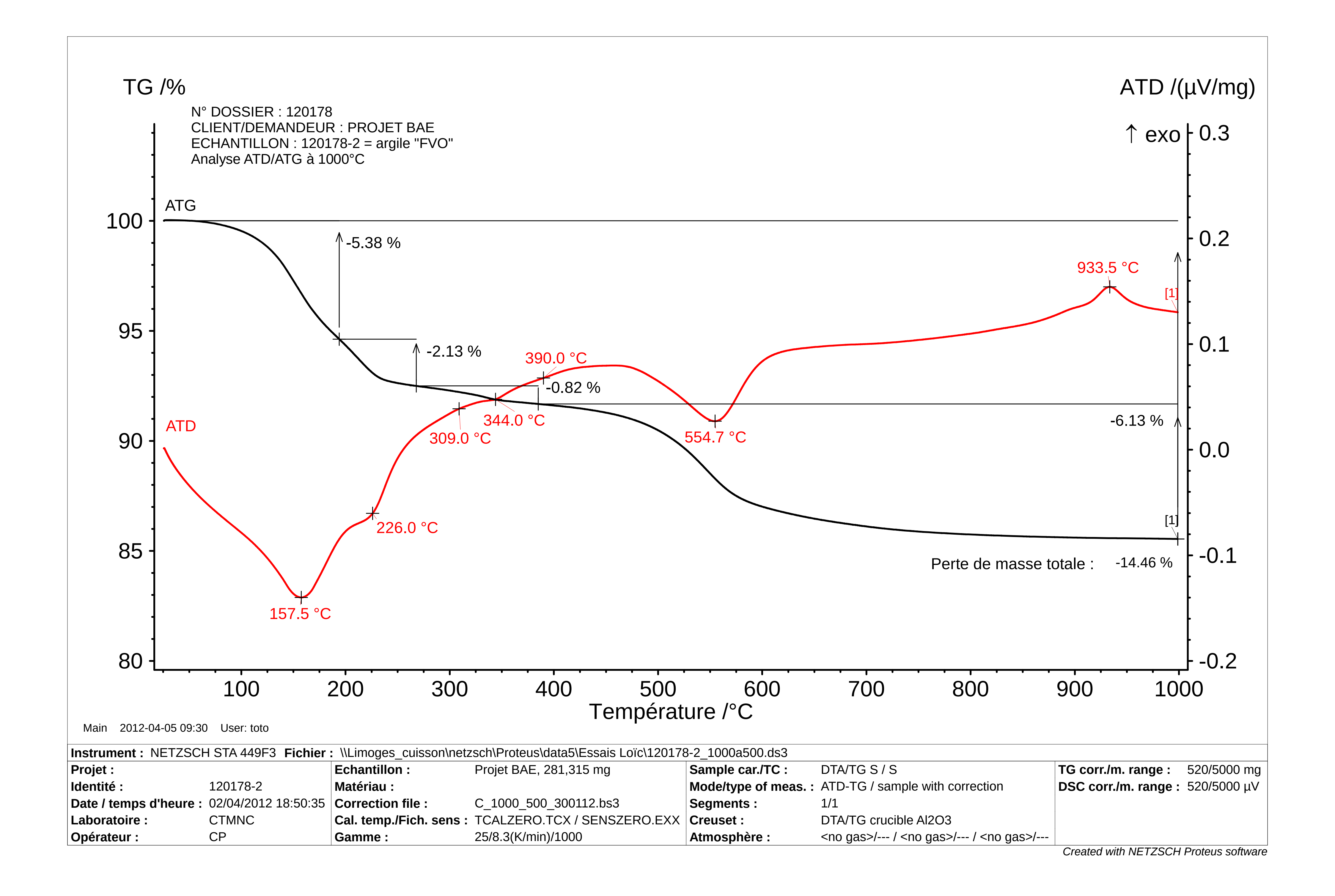
ANALYSE GRANULOMETRIQUE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

% GRAINS > DIAMETRE

DIAMETRE en µm	<2,5	2,5	3,2	4	5	6,3	8	10	12,5	16	20	25	30	40	50	63	80	100
%	42,2	1,8	2,1	0,9	1,6	1,9	1,7	2,2	3,4	3,4	5,1	6,4	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

DIAMETRE	% de GRAINS
	42,2
2,5	1,8
3,2	2,1
4	0,9
5	1,6
6,3	1,9
8	1,7
10	2,2
12,5	3,4
16	3,4
20	5,1
25	6,4
32	4,7
40	0,0
50	0,0
63	0,0
80	0,0
100	0,0
125	0,0
160	0,0
200	0,0
250	0,0
315	0,0
400	0,0
500	0,0
630	0,0
	0,0



Instrument : NETZSCH STA 449F3 **Fichier :** \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\120178-2_1000a500.ds3

Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 281,315 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	120178-2	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	02/04/2012 18:50:35	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software

N° DOSSIER : **120178**
CLIENT/DEMANDEUR : **PASCAL MAILLARD**
PROVENANCE : **PROJET BAE**
ECHANTILLON : **120178-2** Argile "FVO"



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

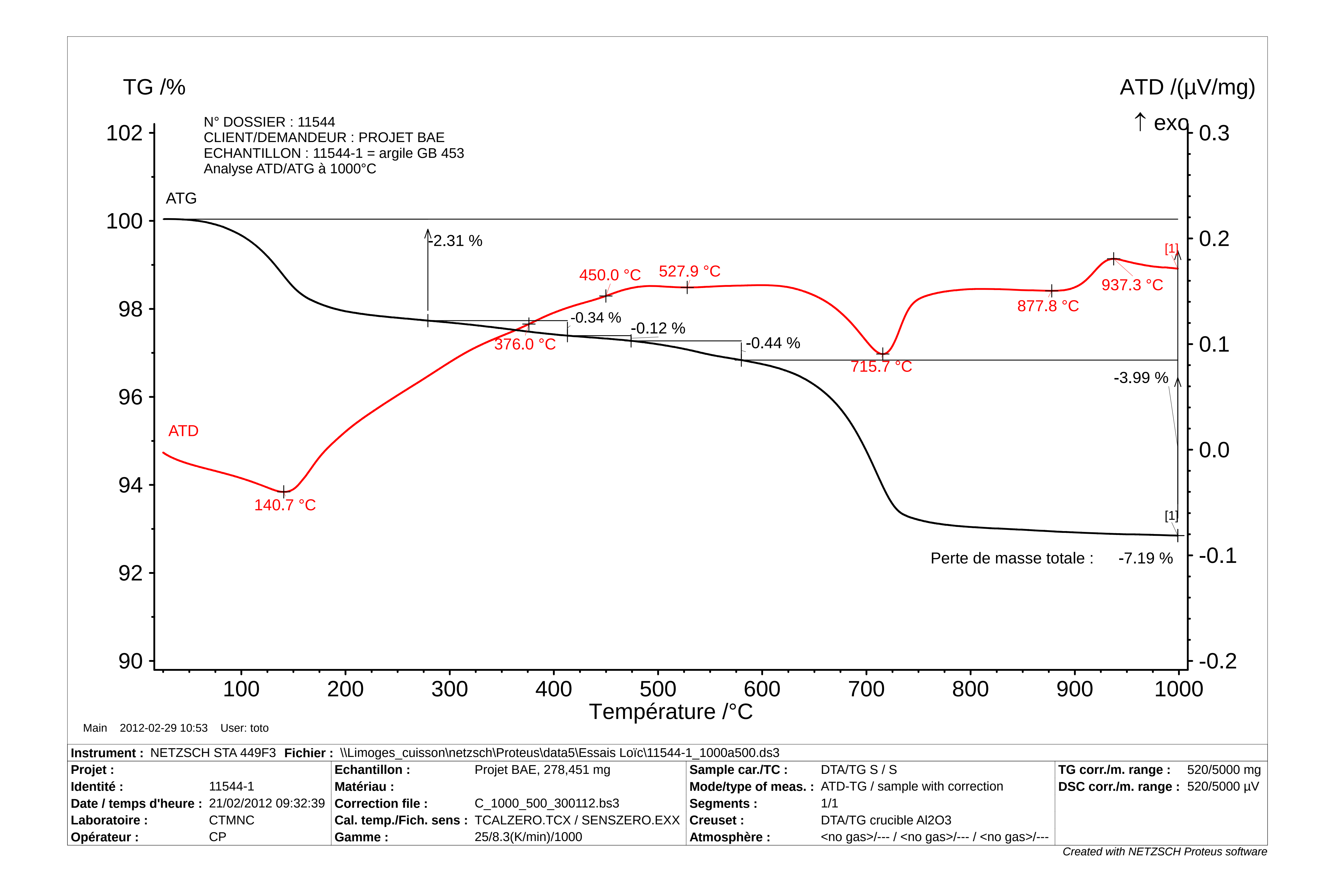
% GRAINS > DIAMETRE

<2,5	2,5	3,2	4	5	6,3	8	10	12,5	16	20	25	30	40	50	63	80	100
93,0	1,0	0,9	0,4	0,6	1,1	0,4	0,3	0,7	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0

Axe vertical : 0,0 – 20,0 – 40,0 – 60,0 – 80,0 – 100,0

DIAMETRE en µm

DIAMETRE	% de GRAINS
	93,0
2,5	1,0
3,2	0,9
4	0,4
5	0,6
6,3	1,1
8	0,4
10	0,3
12,5	0,7
16	0,3
20	0,1
25	0,1
32	0,0
40	0,1
50	0,0
63	0,0
80	0,0
100	0,0



TG /%
ATD /(µV/mg)
↑ exo
N° DOSSIER : 11544
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11544-1 = argile GB 453
Analyse ATD/ATG à 1000°C
ATG
ATD
102
100
98
96
94
92
90
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-2.31 %
-0.34 %
-0.12 %
-0.44 %
-3.99 %
140.7 °C
376.0 °C
450.0 °C
527.9 °C
715.7 °C
877.8 °C
937.3 °C
[1]
[1]
Perte de masse totale : -7.19 %
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Température /°C
Main 2012-02-29 10:53 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : \\Limoges_cuisson\netzsch\Proteus\data5\Essais Loïc\11544-1_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11544-1
Date / temps d'heure : 21/02/2012 09:32:39
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 278,451 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11544-1
ARGILE GB 453

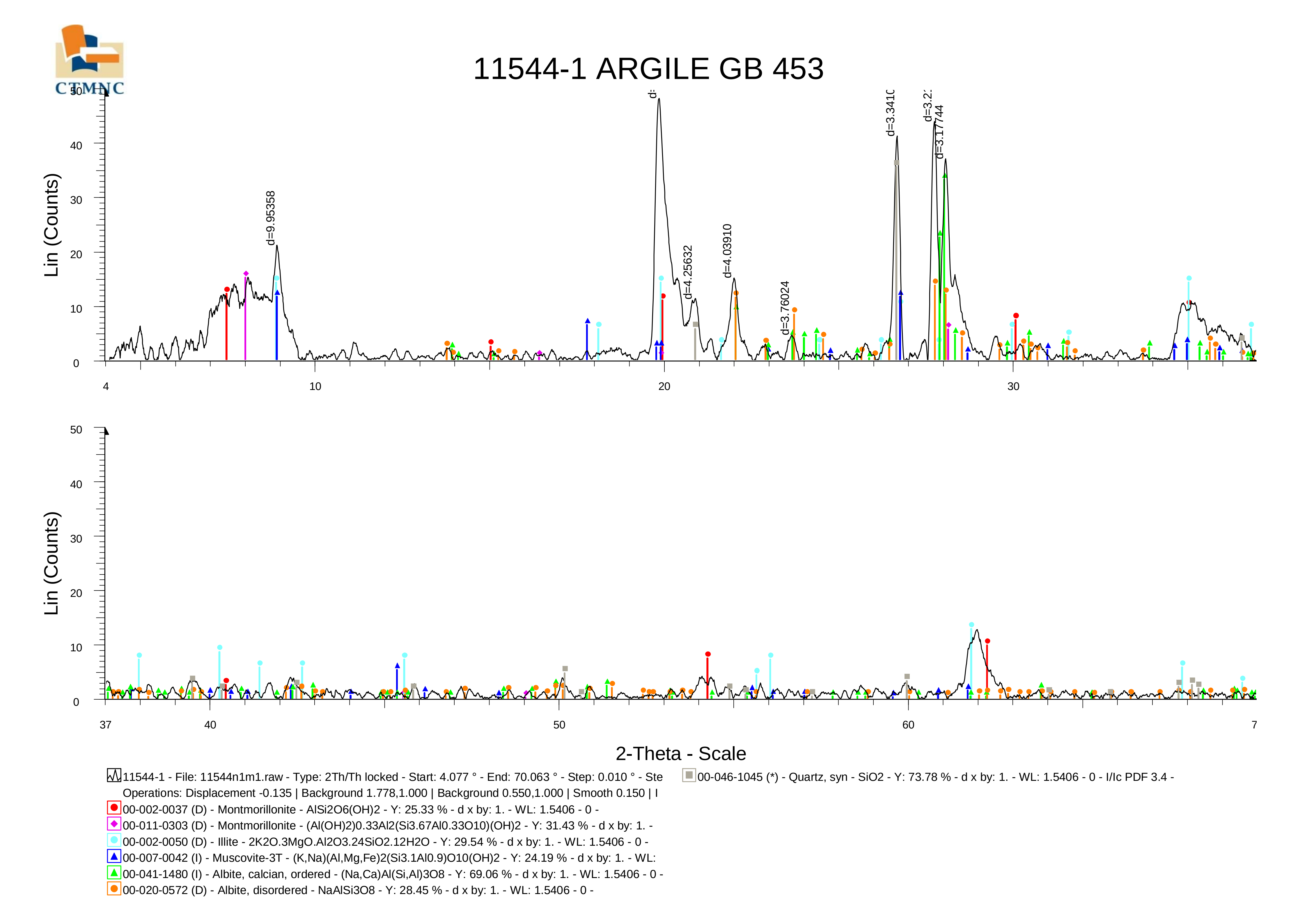
DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	5,90	
Silice totale exprimée en SiO_2	63,5	67,5
Aluminium total exprimé Al_2O_3	20,2	21,5
Fer total exprimé en Fe_2O_3	4,0	4,2
Titane total exprimé en TiO_2	0,17	0,18
Calcium total exprimé en CaO	1,5	1,6
Magnésium total exprimé en MgO	2,5	2,7
Potassium total exprimé en K_2O	0,50	0,53
Sodium total exprimé en Na_2O	2,1	2,2
Manganèse total exprimé en MnO	inférieure à 0,05	inférieure à 0,05
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	100,37	100,37
Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C : Aggloméré orangé		

Numéro du dossier : 1809810

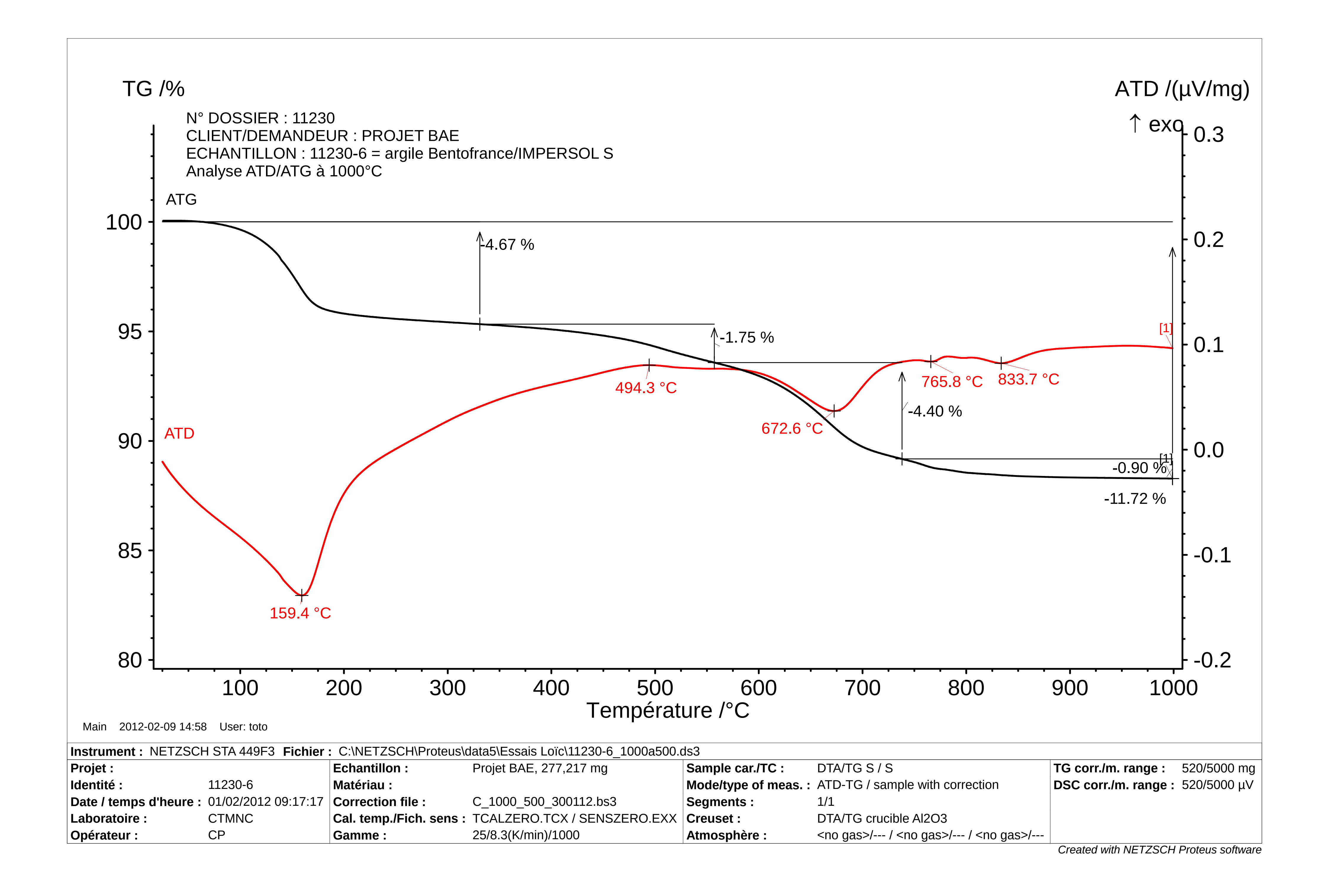
A Clamart, le 21 septembre 2011

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER
Manager de l'Unité Technique Chimie



CTMNC
11544-1 ARGILE GB 453
Lin (Counts)
d=9.95358
d=4.25632
d=4.03910
d=3.76024
d=3.3410
d=3.17744
2-Theta - Scale
11544-1 - File: 11544n1m1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.077 ° - End: 70.063 ° - Step: 0.010 ° - Ste
Operations: Displacement -0.135 | Background 1.778,1.000 | Background 0.550,1.000 | Smooth 0.150 | I
00-002-0037 (D) - Montmorillonite - AlSi2O6(OH)2 - Y: 25.33 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-011-0303 (D) - Montmorillonite - (Al(OH)2)0.33Al2(Si3.67Al0.33O10)(OH)2 - Y: 31.43 % - d x by: 1. -
00-002-0050 (D) - Illite - 2K2O.3MgO.Al2O3.24SiO2.12H2O - Y: 29.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-007-0042 (I) - Muscovite-3T - (K,Na)(Al,Mg,Fe)2(Si3.1Al0.9)O10(OH)2 - Y: 24.19 % - d x by: 1. - WL:
00-041-1480 (I) - Albite, calcian, ordered - (Na,Ca)Al(Si,Al)3O8 - Y: 69.06 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-020-0572 (D) - Albite, disordered - NaAlSi3O8 - Y: 28.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 73.78 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -



Instrument : NETZSCH STA 449F3 **Fichier :** C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-6_1000a500.ds3

Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 277,217 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	11230-6	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	01/02/2012 09:17:17	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-6
Argile Bentofrance/ Impersol S

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	**SUR CRU**	**SUR CUIT**
Perte au feu à 1050 °C	14,3	
Silice totale exprimée en SiO_2	52,6	61,5
Aluminium total exprimé Al_2O_3	17,6	20,6
Fer total exprimé en Fe_2O_3	3,4	4,0
Titane total exprimé en TiO_2	0,36	0,42
Calcium total exprimé en CaO	3,0	3,5
Magnésium total exprimé en MgO	3,9	4,6
Potassium total exprimé en K_2O	0,80	0,94
Sodium total exprimé en Na_2O	3,0	3,5
Manganèse total exprimé en MnO	0,10	0,12
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	99,07	99,07

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré orangé

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER

La responsable de l'essai

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11230-6
Identification : Argile Bentofrance/ Impersol S
Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011
Date de réalisation de l'essai : 8 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,84	0,08	8,4	0,8
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	0,19	0,07	1,9	0,7
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	0,65	0,10	6,5	1,0

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2
Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,84 +/- 0,08

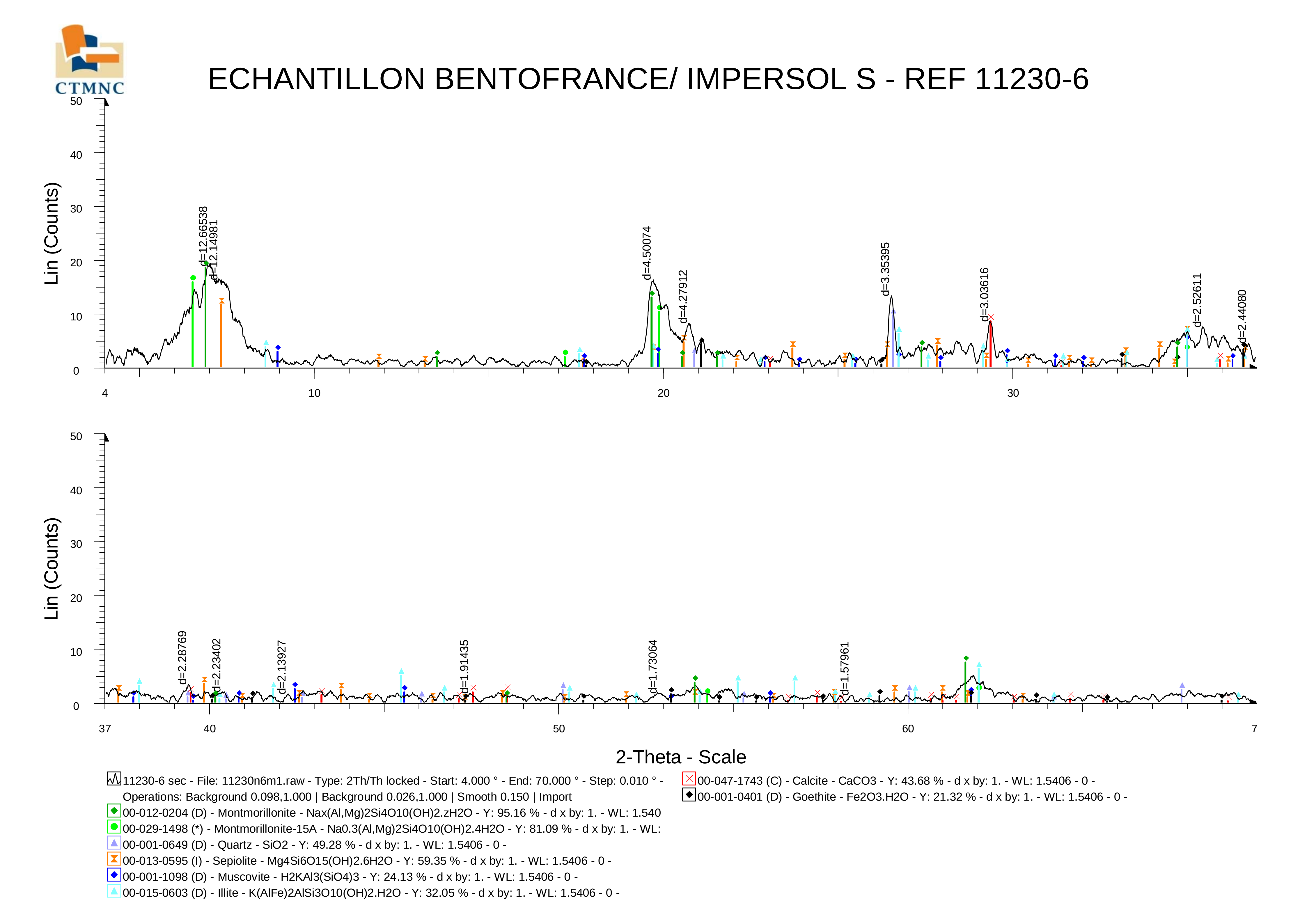
A Clamart,le 15 juin 2011

La Responsable de l'essai

Manager d'Unité Technique Chimie

M.ABDOU

C.LEUENBERGER



CTMNC
ECHANTILLON BENTOFRANCE/ IMPERSOL S - REF 11230-6
Lin (Counts)
d=12.66538
d=12.14981
d=4.50074
d=4.27912
d=3.35395
d=3.03616
d=2.52611
d=2.44080
d=2.28769
d=2.23402
d=2.13927
d=1.91435
d=1.73064
d=1.57961
2-Theta - Scale
11230-6 sec - File: 11230n6m1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° -
Operations: Background 0.098,1.000 | Background 0.026,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-012-0204 (D) - Montmorillonite - Nax(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.zH2O - Y: 95.16 % - d x by: 1. - WL: 1.540
00-029-1498 (*) - Montmorillonite-15A - Na0.3(Al,Mg)2Si4O10(OH)2.4H2O - Y: 81.09 % - d x by: 1. - WL:
00-001-0649 (D) - Quartz - SiO2 - Y: 49.28 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-013-0595 (I) - Sepiolite - Mg4Si6O15(OH)2.6H2O - Y: 59.35 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-1098 (D) - Muscovite - H2KAl3(SiO4)3 - Y: 24.13 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-015-0603 (D) - Illite - K(AlFe)2AlSi3O10(OH)2.H2O - Y: 32.05 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-047-1743 (C) - Calcite - CaCO3 - Y: 43.68 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-0401 (D) - Goethite - Fe2O3.H2O - Y: 21.32 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

N°DOSSIER : **11230**
CLIENT/DEMANDEUR : **L. RONSOUX**
PROVENANCE : **Projet AA (BAE)**
ECHANTILLON : **11230-6**
Argile Bentofrance/Impersol S

Présence de grains effervescents > 200 µm : **0.0**
Diamètre maxi = **0.0 mm**
% > 500 µm = **0.0 %**
%> 40µm = **0.0 %**



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0

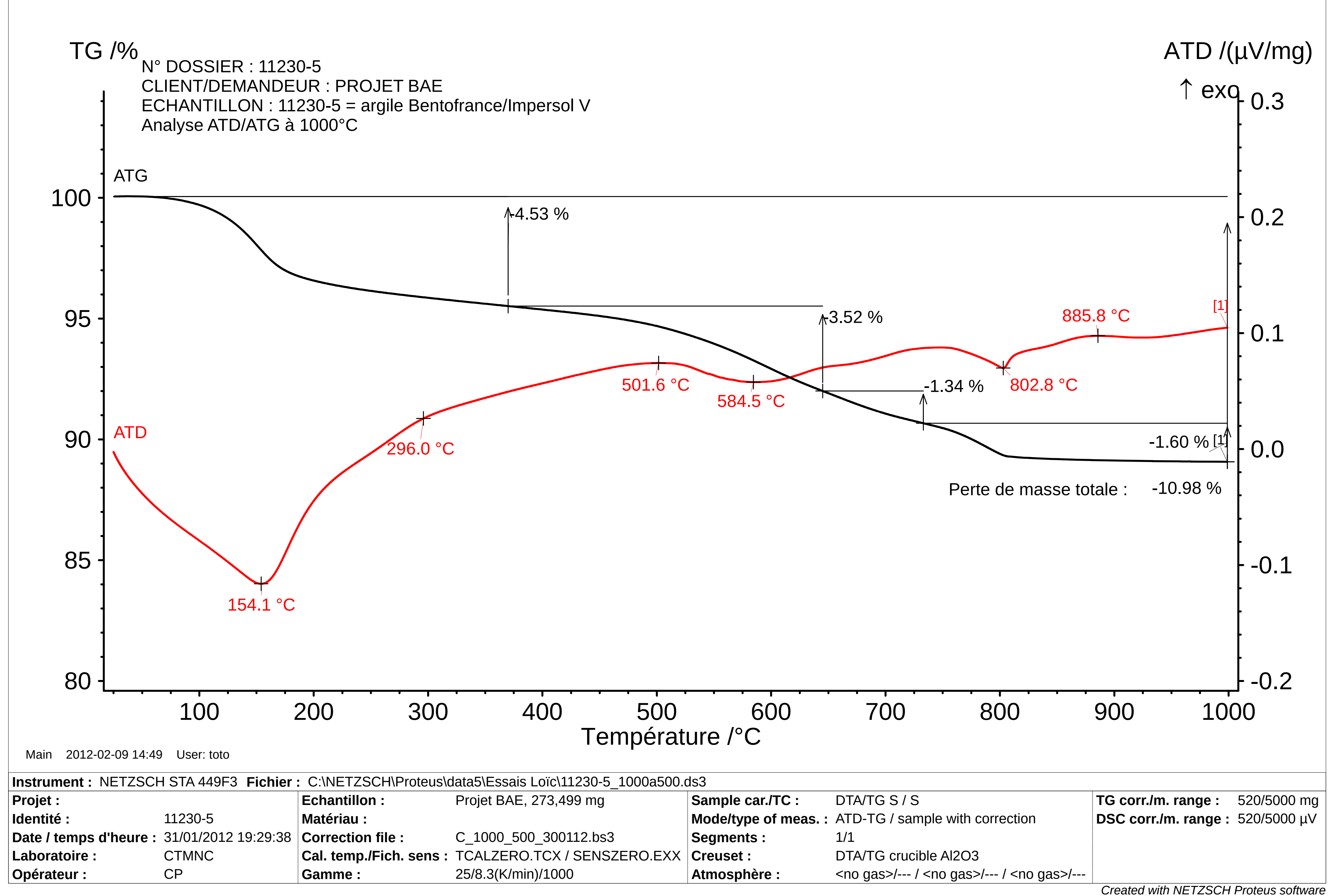
84.6 1.5 1.8 1.4 1.3 1.7 1.0 1.0 1.3 0.9 0.8 0.5 0.0 0.0 0.0 0.0

<2,5 3.2 4 5 6.3 8 10 12.5 16 20 25 30 40 50 63 80

DIAMETRES EN µm

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	84.6
3.2	86.0
4	87.9
5	89.3
6.3	90.6
8	92.3
10	93.3
12.5	94.3
16	95.6
20	96.5
25	97.4
32	97.9
40	97.9
50	97.9
63	97.9
80	97.9

12/04/2011



Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11230-5_1000a500.ds3

Projet :		**Echantillon :**	Projet BAE, 273,499 mg	**Sample car./TC :**	DTA/TG S / S	**TG corr./m. range :**	520/5000 mg
Identité :	11230-5	**Matériau :**		**Mode/type of meas. :**	ATD-TG / sample with correction	**DSC corr./m. range :**	520/5000 µV
Date / temps d'heure :	31/01/2012 19:29:38	**Correction file :**	C_1000_500_300112.bs3	**Segments :**	1/1		
Laboratoire :	CTMNC	**Cal. temp./Fich. sens :**	TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX	**Creuset :**	DTA/TG crucible Al2O3		
Opérateur :	CP	**Gamme :**	25/8.3(K/min)/1000	**Atmosphère :**	<no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---		

Created with NETZSCH Proteus software



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11230-5
Identification : Argile Bentofrance/ Impersol V
Conditions d'extraction : Macération à 20g dans 1litre d'eau déminéralisée.

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		1,13
Valeur du pH de la macération aqueuse		8,1
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	0,8203	72,2928
Magnésium en Mg^{2+}	0,0519	4,5773
Potassium en K^{+}	0,2002	17,6421
Sodium en Na^{+}	0,0405	3,5716
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0137	1,2033
Chlorures en Cl^{-}	0,0051	0,4480
Fluorures en F^{-}	0,0030	0,2650
Nitrates en NO_3^{-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	1,1347	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 30 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr
Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27





ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : PROJET BAE
PROVENANCE : -
Echantillon : 11230-5
Argile Bentofrance/Impersol V

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	11,4	
Silice totale exprimée en SiO_2	51,3	57,8
Aluminium total exprimé Al_2O_3	17,1	19,3
Fer total exprimé en Fe_2O_3	6,1	6,9
Titane total exprimé en TiO_2	0,59	0,66
Calcium total exprimé en CaO	3,9	4,3
Magnésium total exprimé en MgO	3,8	4,3
Potassium total exprimé en K_2O	3,9	4,4
Sodium total exprimé en Na_2O	2,5	2,8
Manganèse total exprimé en MnO	0,14	0,15
Phosphore total exprimé en P_2O_5	0,33	0,38
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0.1	inférieure à 0.1
TOTAL	100,94	100,94

Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C :
Aggloméré ocre rouge

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 10 mai 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	03
date d'application		27/05/2011

RAPPORT D'ESSAI

DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : PROJET BAE
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11230-5
Identification : Argile Bentofrance/ Impersol V
Date de réception de l'échantillon : 7 février 2011
Date de réalisation de l'essai : 8 juin 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,98	0,06	9,8	0,6
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES	0,18	0,06	1,8	0,6
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	0,80	0,09	8,0	0,9

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2
Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,98 +/- 0,06

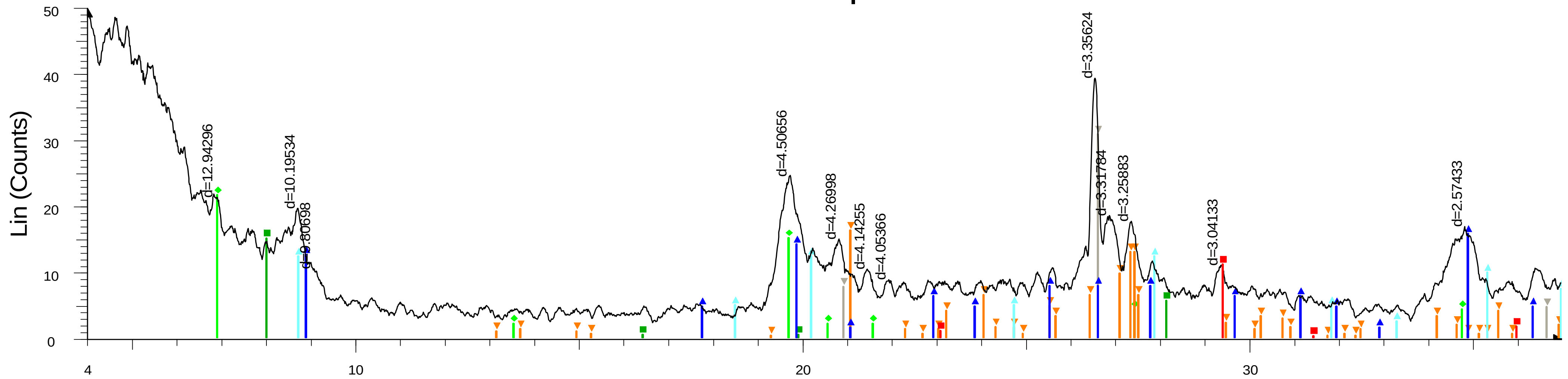
A Clamart,le 15 juin 2011

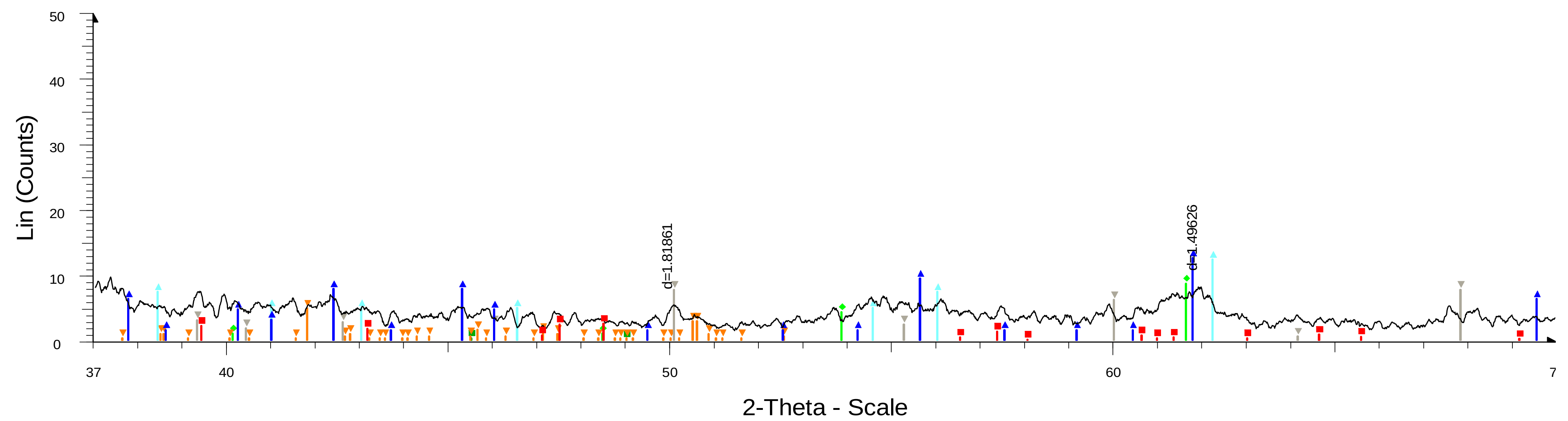
La Responsable de l'essai — M.ABDOU

Manager d'Unité Technique Chimie — C.LEUENBERGER



ECHANTILLON Bentofrance/Impersol V -REF 11230-5







N°DOSSIER :	**11230**	*Présence de grains effervescents > 200 µm :*	**0.0**
CLIENT/DEMANDEUR :	**L. RONSOUX**	*Diamètre maxi =*	**0.0 mm**
PROVENANCE :	**Projet AA (BAE)**	*% > 500 µm =*	**0.0 %**
ECHANTILLON :	**11230-5**	*%> 40µm =*	**0.0 %**
	Argile Bentofrance/Impersol V		

ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

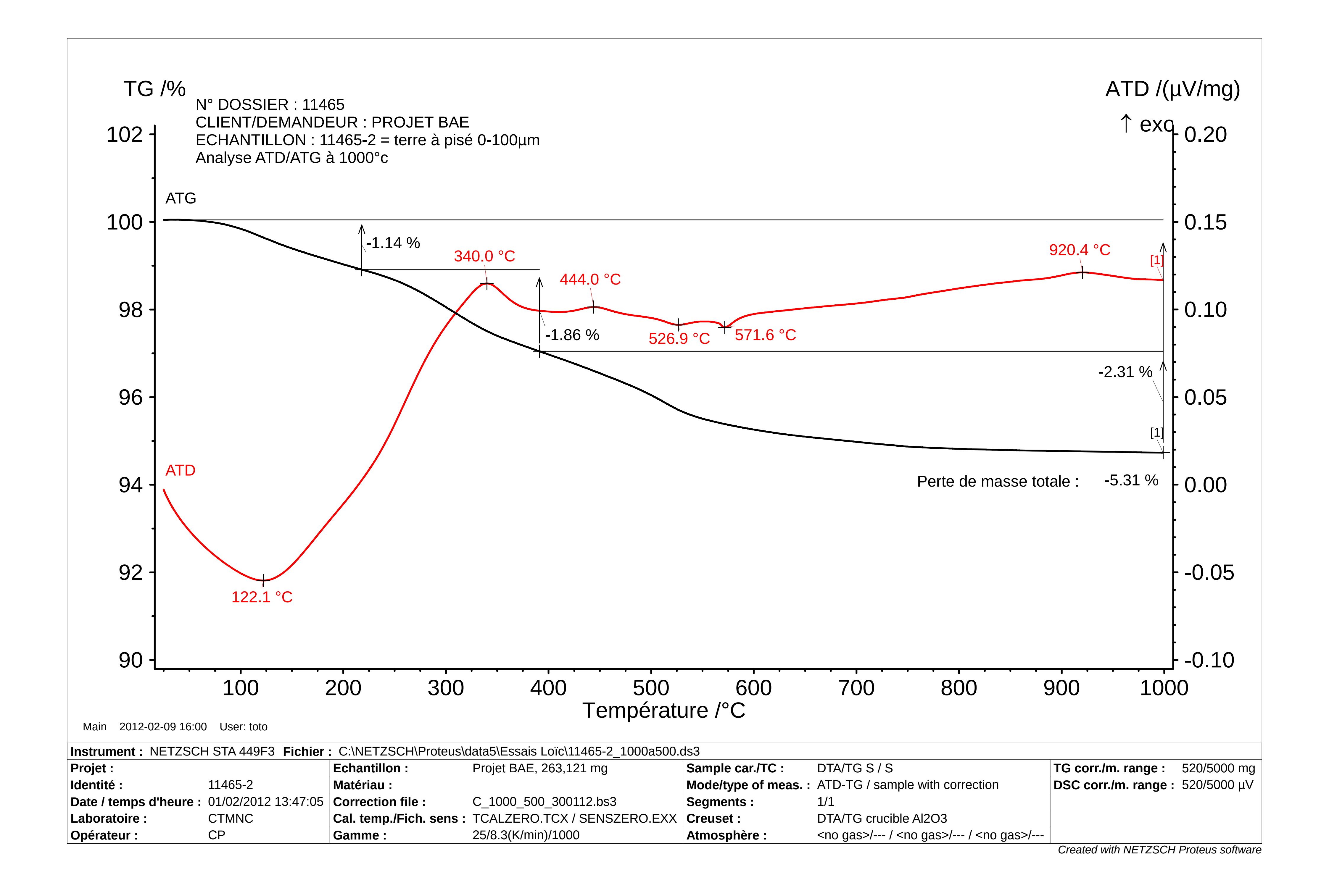
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0

<2,5	3.2	4	5	6.3	8	10	12.5	16	20	25	30	40	50	63	80
89.9	1.6	1.9	1.5	1.1	1.2	0.7	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1		0.0	0.0	0.0

DIAMETRES EN µm

DIAMETRE	% de GRAINS
< 2,5	89.9
3.2	91.4
4	93.4
5	94.8
6.3	95.9
8	97.1
10	97.8
12.5	98.4
16	98.6
20	98.9
25	99.1
32	99.2
40	99.2
50	99.2
63	99.2
80	99.2

12/04/2011



TG /%
ATD /(µV/mg)
↑ exo
N° DOSSIER : 11465
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11465-2 = terre à pisé 0-100µm
Analyse ATD/ATG à 1000°c
ATG
ATD
-1.14 %
340.0 °C
444.0 °C
-1.86 %
526.9 °C
571.6 °C
920.4 °C
[1]
-2.31 %
[1]
122.1 °C
Perte de masse totale : -5.31 %
102
100
98
96
94
92
90
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
100 200 300 400 500 600 700 800 900 1000
Température /°C
Main 2012-02-09 16:00 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11465-2_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11465-2
Date / temps d'heure : 01/02/2012 13:47:05
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 263,121 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



EXTRACTION ET ANALYSE DE SELS SOLUBLES

Demandeur : Projet BAE - Parti N°2
Provenance : -
Numéro du dossier : 1809810
Référence de l'échantillon : 11465-2
Identification : Terre à pisé 0-100µm
Conditions d'extraction : Macération à 100 g dans 1litre d'eau déminéralisée.

Pourcentage de sels solubles dosés dans la matière étudiée (1)		**2,41**
Valeur du pH de la macération aqueuse		**7,7**
ELEMENTS DOSES	**Teneur en g rapportée à 100 g de matière étudiée soit en % de la**	**Pourcentage rapporté au total de la matière soluble dosée**
Calcium en Ca^{2+}	1,8446	76,6286
Magnésium en Mg^{2+}	0,0093	0,3877
Potassium en K^{+}	0,0784	3,2573
Sodium en Na^{+}	0,3028	12,5774
Sulfates en $SO4^{2-}$	0,0916	3,8053
Chlorures en Cl^{-}	0,0739	3,0680
Fluorures en F^{-}	0,0011	0,0476
Nitrates en NO_3^{-}	0,0055	0,2282
Phosphates en PO_4^{2-}	Nul ou traces	Nul ou traces
Addition des teneurs	2,4072	

(1) Teneur évaluée par addition des composés dosés

A Clamart,le 26 septembre 2011

Manager de l'Unité Technique Chimie

La responsable de l'essai

C.LEUENBERGER

M.ABDOU

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr
Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196





ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie n°2
PROVENANCE : -
Echantillon : 11465-2
Terre à pisé 0-100µm

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	6,14	
Silice totale exprimée en SiO_2	77,5	82,6
Aluminium total exprimé Al_2O_3	9,2	9,8
Fer total exprimé en Fe_2O_3	3,7	3,9
Titane total exprimé en TiO_2	0,57	0,61
Calcium total exprimé en CaO	0,88	0,94
Magnésium total exprimé en MgO	0,70	0,75
Potassium total exprimé en K_2O	1,00	1,1
Sodium total exprimé en Na_2O	0,52	0,55
Manganèse total exprimé en MnO	0,10	0,11
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	100,31	100,31
Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C : Aggloméré orangé		

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 6 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU



SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	04
date d'application		03/09/2011

RAPPORT D'ESSAI
DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11465-2
Identification : Terre à pisé 0-100µm
Date de réception de l'échantillon : 8 mai 2011
Date de réalisation de l'essai : 25 août 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	1,07	0,06	10,7	0,6
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	1,01	0,05	10,1	0,5
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2
Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 1,07 +/- 0,06

A Clamart,le 5 septembre 2011

La Responsable de l'essai

M.ABDOU

Manager d'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER

Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

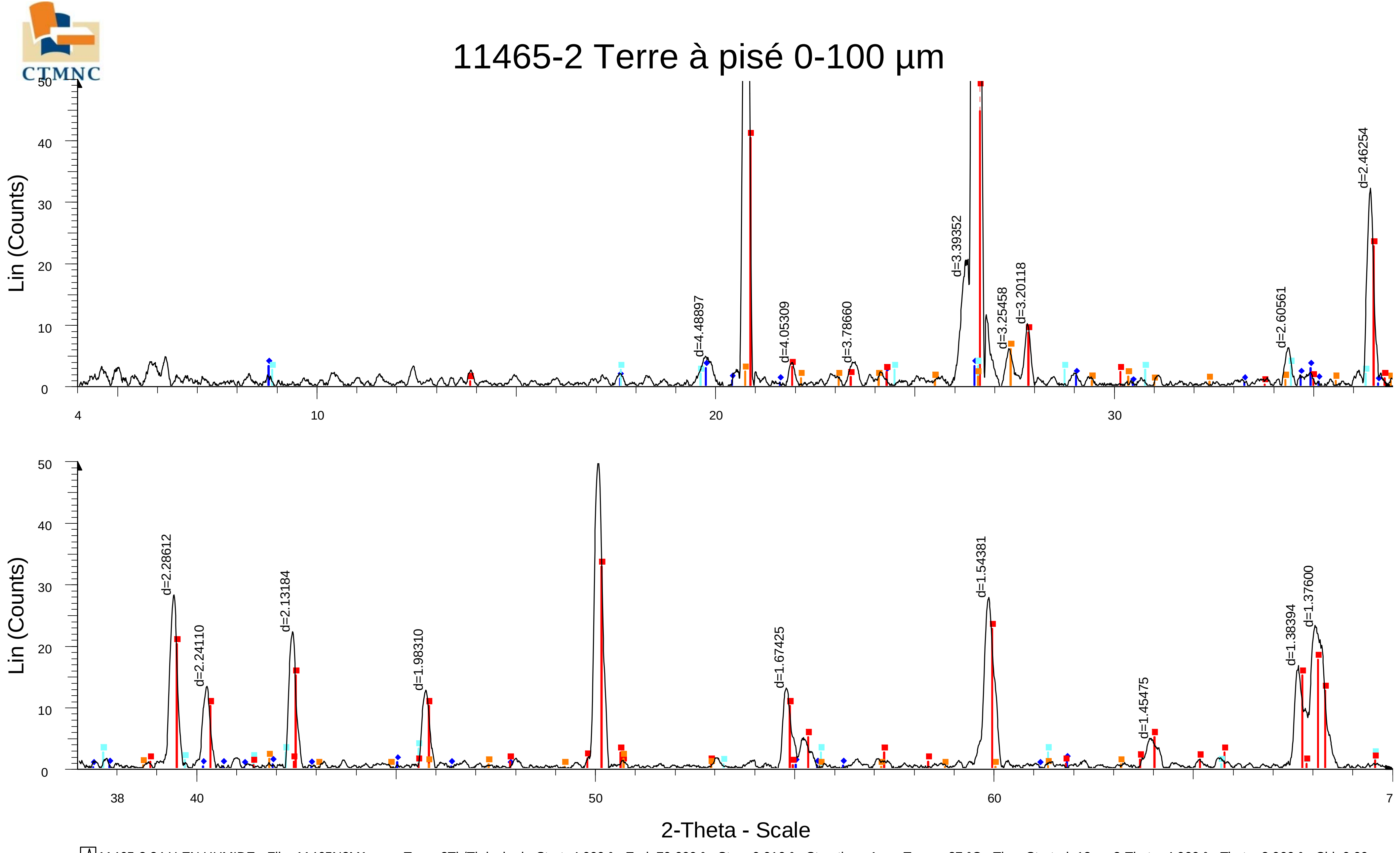
Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196





11465-2 24 H EN HUMIDE - File: 11465N2M1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.010 ° - Step time: 1. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 12 s - 2-Theta: 4.000 ° - Theta: 2.000 ° - Chi: 0.00
Operations: Background 1.202,1.000 | Background 0.145,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 52.41 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-007-0025 (I) - Muscovite-1M, syn - KAl2Si3AlO10(OH)2 - Y: 0.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-002-0462 (D) - Illite, 1M - KAl2(Si3AlO10)(OH)2 - Y: 0.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-0739 (D) - Albite - NaAlSi3O8 - Y: 1.80 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-0705 (D) - Microcline - KAlSi3O8 - Y: 1.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -

N°DOSSIER :	**11465**
CLIENT/DEMANDEUR :	**Projet BAE**
PROVENANCE :	**Pascal Maillard**
ECHANTILLON :	**11465-1**
	Terre à pisé

Présence de grains effervescents > 200 µm : **oui +++**
Diamètre maxi = **1,5 mm**
% > 500 µm = **25,1 %**
%> 40µm = **50,7 %**



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

100,0
90,0
80,0
70,0
60,0
50,0
40,0
30,0
20,0
10,0
0,0

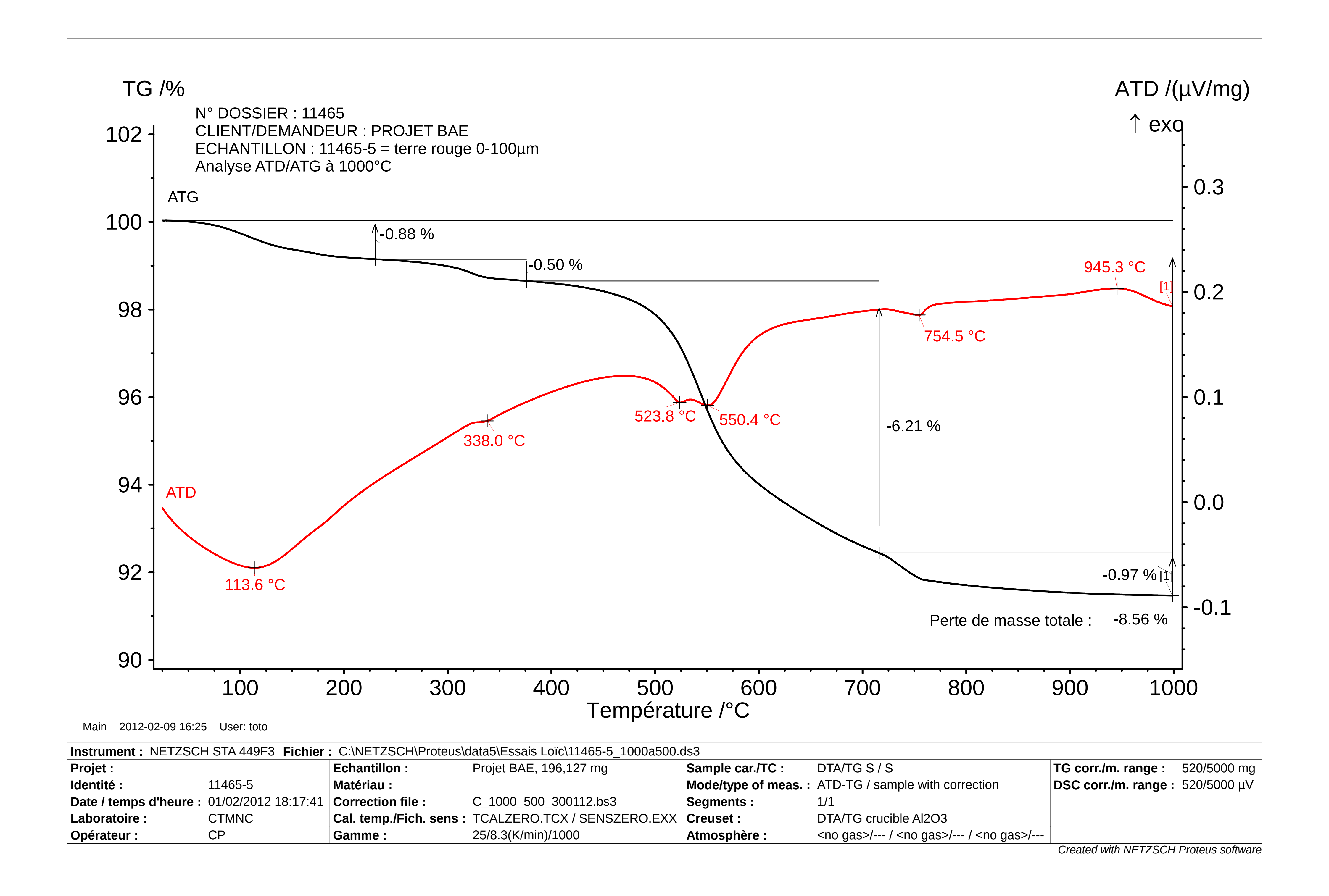
23,8 2,8 2,6 2,1 2,5 2,3 2,0 2,0 2,5 2,3 2,1 2,1 2,2 2,2 2,0 1,8 1,6 2,1 2,0 2,7 3,3 3,2 2,5 2,1 1,7 1,5 1,7 1,9 1,6 2,3 2,2 2,1 2,6 2,0 1,1 2,3

2,5 3,2 4 5 6,3 8 10 12,5 16 20 25 30 40 50 63 80 100 125 160 200 250 315 400 500 630 800 1000 1250 1600 2000 2500 3150 4000 6250 8000 10000

DIAMETRES EN µm

DIAMETRE	% de GRAINS
	23,8
2,5	26,6
3,2	29,2
4	31,3
5	33,7
6,3	36,1
8	38,1
10	40,1
12,5	42,6
16	44,8
20	46,9
25	48,9
32	50,0
40	52,2
50	54,4
63	56,4
80	58,1
100	59,7
125	61,8
160	63,8
200	66,6
250	69,9
315	73,1
400	75,6
500	77,7
630	79,4
800	80,9
1000	82,5
1250	84,5
1600	86,1
2000	88,4
2500	90,7
3150	92,7
4000	95,4
6250	97,3
8000	98,4
10000	100,7

12/10/2011


TG /%
ATD /(µV/mg)
↑ exo
N° DOSSIER : 11465
CLIENT/DEMANDEUR : PROJET BAE
ECHANTILLON : 11465-5 = terre rouge 0-100µm
Analyse ATD/ATG à 1000°C
ATG
ATD
102
100
98
96
94
92
90
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.88 %
-0.50 %
-6.21 %
-0.97 %
[1]
[1]
113.6 °C
338.0 °C
523.8 °C
550.4 °C
754.5 °C
945.3 °C
Perte de masse totale : -8.56 %
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Température /°C
Main 2012-02-09 16:25 User: toto
Instrument : NETZSCH STA 449F3 Fichier : C:\NETZSCH\Proteus\data5\Essais Loïc\11465-5_1000a500.ds3
Projet :
Identité : 11465-5
Date / temps d'heure : 01/02/2012 18:17:41
Laboratoire : CTMNC
Opérateur : CP
Echantillon : Projet BAE, 196,127 mg
Matériau :
Correction file : C_1000_500_300112.bs3
Cal. temp./Fich. sens : TCALZERO.TCX / SENSZERO.EXX
Gamme : 25/8.3(K/min)/1000
Sample car./TC : DTA/TG S / S
Mode/type of meas. : ATD-TG / sample with correction
Segments : 1/1
Creuset : DTA/TG crucible Al2O3
Atmosphère : <no gas>/--- / <no gas>/--- / <no gas>/---
TG corr./m. range : 520/5000 mg
DSC corr./m. range : 520/5000 µV
Created with NETZSCH Proteus software



ANALYSE CHIMIQUE ELEMENTAIRE

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
PROVENANCE : -
Echantillon : 11465-4
Terre Rouge 0-2mm

MODE OPERATOIRE : voir au verso

DETERMINATIONS EN %	SUR CRU	SUR CUIT
Perte au feu à 1050 °C	6,3	
Silice totale exprimée en SiO_2	65,6	70,0
Aluminium total exprimé Al_2O_3	17,0	18,1
Fer total exprimé en Fe_2O_3	4,7	5,0
Titane total exprimé en TiO_2	0,62	0,66
Calcium total exprimé en CaO	1,3	1,4
Magnésium total exprimé en MgO	1,1	1,2
Potassium total exprimé en K_2O	3,8	4,1
Sodium total exprimé en Na_2O	0,17	0,18
Manganèse total exprimé en MnO	0,06	0,06
Phosphore total exprimé en P_2O_5	inférieure à 0,2	inférieure à 0,2
Baryum total exprimé en BaO	inférieure à 0,1	inférieure à 0,1
TOTAL	100,62	100,62
Aspect du résidu de perte au feu à 1050 ° C : Aggloméré orangé		

Numéro du dossier : 1809810

A Clamart, le 8 septembre 2011

La responsable de l'essai

M.ABDOU



SERVICE CERAMIQUE		
REFERENCE	N°	INDICE
MQA - FE	9.03	04
date d'application		03/09/2011

RAPPORT D'ESSAI
DOSAGE DU CARBONE TOTAL ET ORGANIQUE

SUIVANT LA NORME NF ISO 10694

ANALYSE ELEMENTAIRE PAR CPG APRES COMBUSTION SECHE

SUIVANT LA METHODE MQA MO 4.04

Demandeur / Client : Projet BAE - Partie N°2
Provenance : -
Adresse : - -
Numéro du dossier : 1809810
Référence échantillon : 11465-4
Identification : Terre rouge 0-2 mm
Date de réception de l'échantillon : 8 mai 2011
Date de réalisation de l'essai : 25 août 2011

	Résultats en %		Résultats en g/Kg	
DETERMINATIONS	Teneur en C en % sur produit séché à 105 °C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en % élargie avec k=2	Teneur en C en g / Kg sur produit séché à 105°C	Incertitude (1) $\mathcal{U}$ (C) en g/Kg élargie avec k=2
CARBONE TOTAL EXPRIME EN C (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	0,32	0,05	3,2	0,5
CARBONE ORGANIQUE EXPRIME EN C ET DOSE APRES ELIMINATION DES CARBONATES (*) ESSAI ACCREDITE PAR LE COFRAC	< 0,1 (LQ)*	-	< 1 (LQ)*	-
CARBONE DES CARBONATES EXPRIME EN C ET DETERMINE PAR DIFFERENCE ENTRE TOTAL ET ORGANIQUE	au plus égale au carbone total	-	au plus égale au carbone total	-

LQ* = Limite de Quantification de la méthode

(1) : L'intervalle de confiance d'un résultat est défini par la teneur dosée +/- la valeur de l'incertitude type élargie avec k=2

Pour le carbone total,l'intervalle de confiance à +/- deux fois l' incertitude type est : 0,32 +/- 0,05

A Clamart,le 5 septembre 2011

La Responsable de l'essai

M.ABDOU

Manager d'Unité Technique Chimie

C.LEUENBERGER

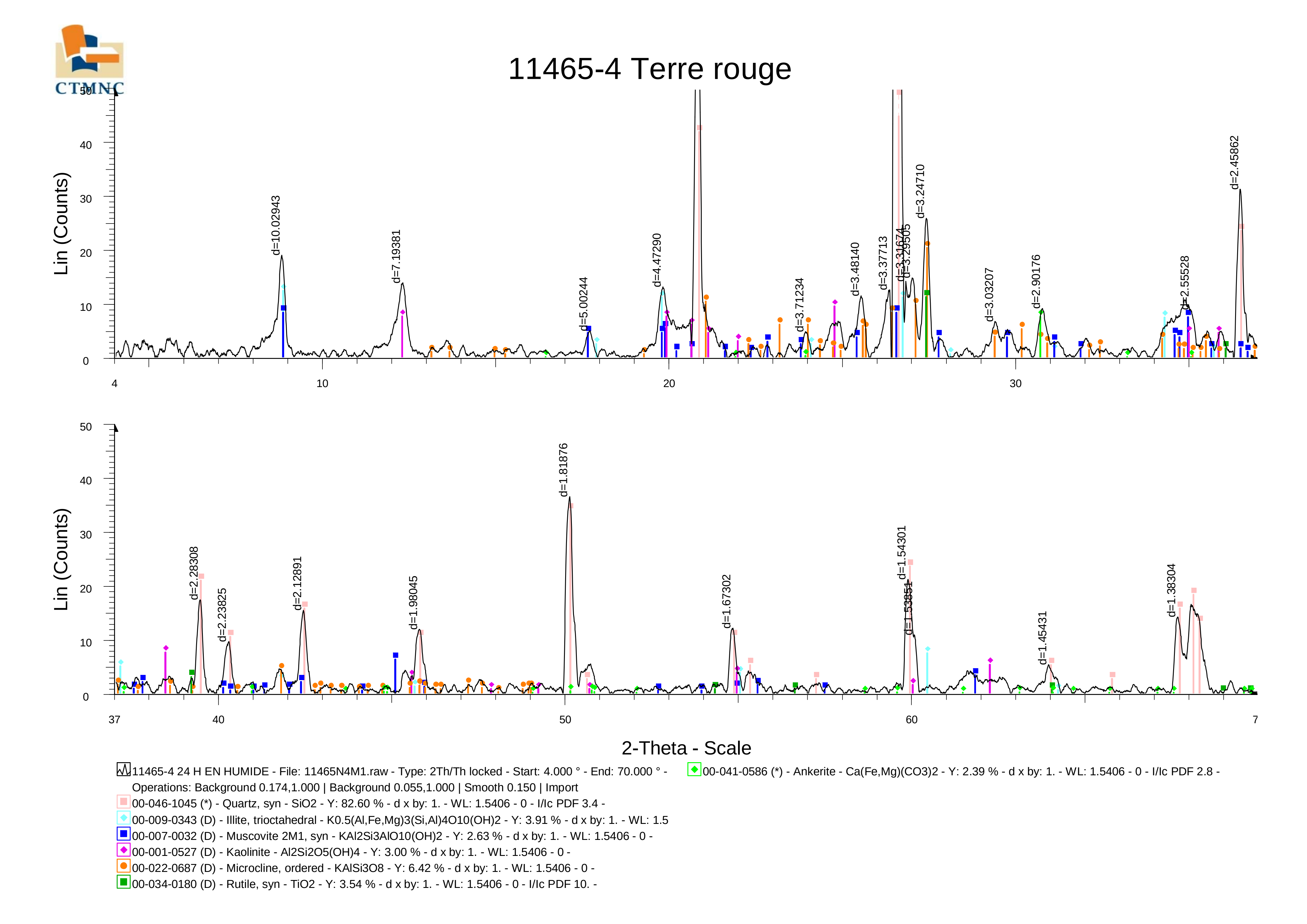
Siège et adresse postale
Département Tuiles et Briques - Département Roches Ornementales et de Construction
17, rue Letellier – 75015 Paris

Fax : 01 44 37 07 20
SIRET 775 697 196 000 35 – Code APE 7219 Z
Site web : www.ctmnc.fr

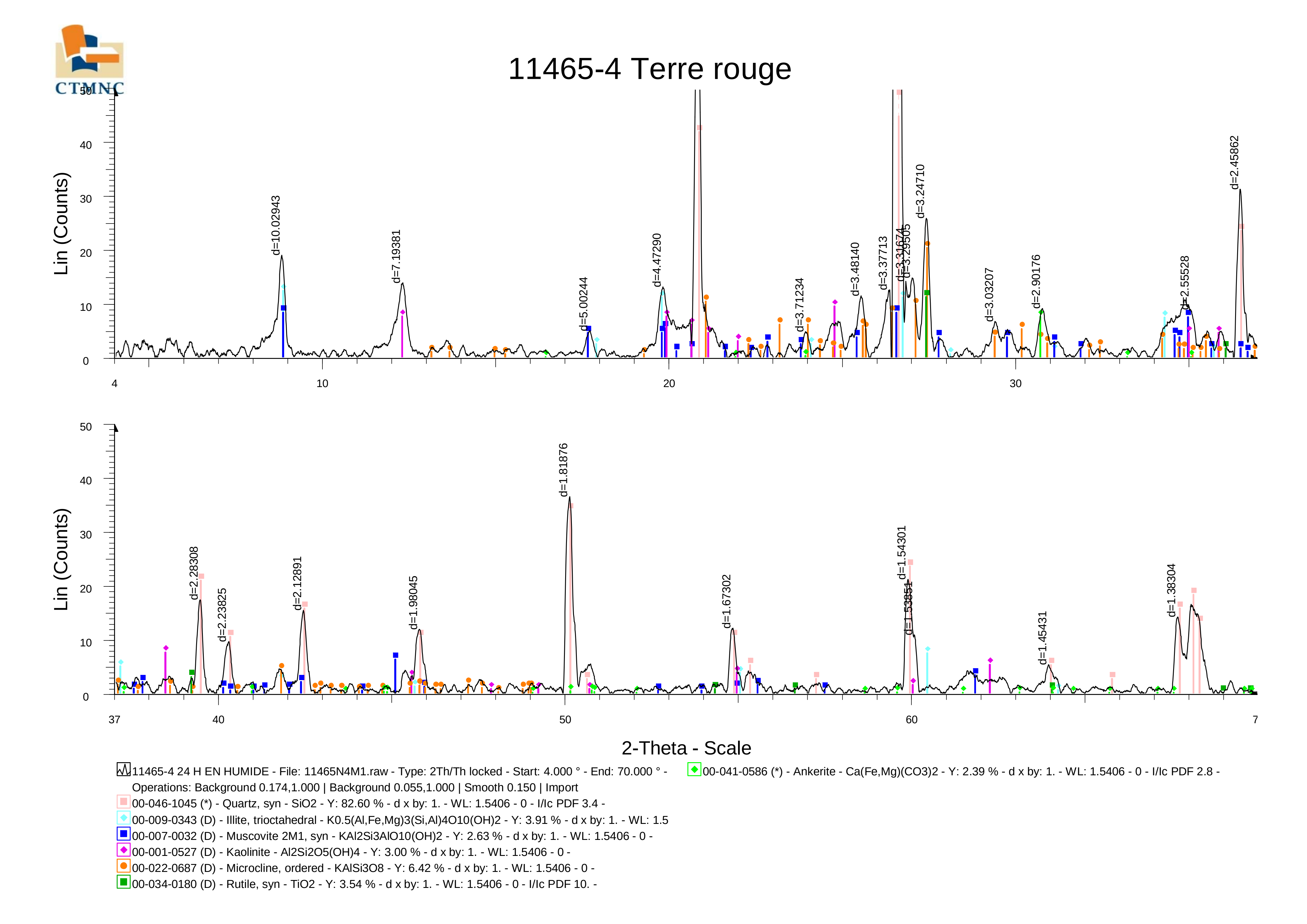
Services administratifs et techniques
200, avenue du Général de Gaulle – 92140 Clamart

Tél. : 01 45 37 77 77 – Fax : 01 45 37 77 97
SIRET 775 697 196 000 27

Établissement d'utilité publique Loi 48-1228 du 22 juillet 1948 et Code de la Recherche (Articles L342-1 à L342-13) / N° TVA Intracommunautaire : FR 05 775 697 196



CTMNC
11465-4 Terre rouge
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
d=10.02943
d=7.19381
d=5.00244
d=4.47290
d=3.71234
d=3.48140
d=3.37713
d=3.31674
d=3.29505
d=3.24710
d=3.03207
d=2.90176
d=2.55528
d=2.45862
d=2.28308
d=2.23825
d=2.12891
d=1.98045
d=1.81876
d=1.67302
d=1.54301
d=1.53851
d=1.45431
d=1.38304
11465-4 24 H EN HUMIDE - File: 11465N4M1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° -
Operations: Background 0.174,1.000 | Background 0.055,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 82.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 3.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5
00-007-0032 (D) - Muscovite 2M1, syn - KAl2Si3AlO10(OH)2 - Y: 2.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 3.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-022-0687 (D) - Microcline, ordered - KAlSi3O8 - Y: 6.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-034-0180 (D) - Rutile, syn - TiO2 - Y: 3.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 10. -
00-041-0586 (*) - Ankerite - Ca(Fe,Mg)(CO3)2 - Y: 2.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 2.8 -



CTMNC
11465-4 Terre rouge
Lin (Counts)
2-Theta - Scale
d=10.02943
d=7.19381
d=5.00244
d=4.47290
d=3.71234
d=3.48140
d=3.37713
d=3.31674
d=3.29505
d=3.24710
d=3.03207
d=2.90176
d=2.55528
d=2.45862
d=2.28308
d=2.23825
d=2.12891
d=1.98045
d=1.81876
d=1.67302
d=1.54301
d=1.53851
d=1.45431
d=1.38304
11465-4 24 H EN HUMIDE - File: 11465N4M1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 4.000 ° - End: 70.000 ° -
Operations: Background 0.174,1.000 | Background 0.055,1.000 | Smooth 0.150 | Import
00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 82.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 3.4 -
00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 3.91 % - d x by: 1. - WL: 1.5
00-007-0032 (D) - Muscovite 2M1, syn - KAl2Si3AlO10(OH)2 - Y: 2.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-001-0527 (D) - Kaolinite - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 3.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-022-0687 (D) - Microcline, ordered - KAlSi3O8 - Y: 6.42 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 -
00-034-0180 (D) - Rutile, syn - TiO2 - Y: 3.54 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 10. -
00-041-0586 (*) - Ankerite - Ca(Fe,Mg)(CO3)2 - Y: 2.39 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - 0 - I/Ic PDF 2.8 -

N°DOSSIER : **11465**
CLIENT/DEMANDEUR : **Projet BAE**
PROVENANCE : **Pascal Maillard**
ECHANTILLON : **11465-4**
Terre Rouge

Présence de grains effervescents > 200 µm : **oui**
Diamètre maxi = **5.0 mm**
% > 500 µm = **11.6 %**
%> 40µm = **41.3 %**



ANALYSE GRANULOMETRIQUE

%GRAINS>DIAMETRE

COURBE DIFFERENTIELLE
COURBE CUMULATIVE

100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0

<2.5	2.5	3.2	4	5	6.3	8	10	12.5	16	20	25	32	40	50	63	80	100	125	160	200	250	315	400	500	630	800	1000	1250
33.8	2.5	2.5	2.5	2.8	2.6	2.6	2.4	2.3	1.8	1.5	1.2	0.1	1.1	1.8	2.4	2.5	1.6	4.0	2.8	3.2	3.4	3.7	3.0	3.5	2.3	2.1	3.8	0.0

DIAMETRES EN µm

DIAMETRE	% de GRAINS
	33.8
2.5	36.2
3.2	38.7
4	41.1
5	43.9
6.3	46.6
8	49.1
10	51.5
12.5	53.7
16	55.6
20	57.0
25	58.2
32	58.7
40	58.8
50	59.9
63	61.7
80	64.1
100	66.6
125	68.2
160	72.2
200	75.0
250	78.2
315	81.6
400	85.3
500	88.3
630	91.8
800	94.1
1000	96.2
1250	100.0

12/07/2011

Projet BAE : Analyse ATD/ATG

1ère partie : analyse des argiles "pures"

Référence : **AGS BS4**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 97	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 308	endothermique	Déshydroxylation de la gibbsite
~ 344	exothermique	Départ de matières organiques
~ 565	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 977	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Remarque :

- pas de pic à 271°C
- la transformation métakaolin -mullite s'effectue sans perte de masse

Référence : **AGS ALSI H**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 100	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 297	endothermique	Déshydroxylation de la gibbsite
~ 572	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 978	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Référence : **ARVEL I 77**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 125	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 532	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 680	endothermique	Décarbonatation de la magnésite $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
~ 802	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
~ 881	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Remarque :

- pas de pic à 399°C
- pic à 881°C : indique la présence de kaolinite

Référence : **ARVEL MVF 77**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 147	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 290	exothermique	Départ de matières organiques
~ 450	exothermique	Départ de matières organiques
~ 552	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 740	endothermique	Décarbonatation de la magnésite $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
~ 858	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
~ 915	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Remarque :

- pic à 915°C : très faible

Référence : **IMPERSOL S**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 148	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 480	exothermique	Départ de matières organiques (faible)
~ 673	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 760	endothermique	Décarbonatation de la magnésite $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
~ 840	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
~ 963	exothermique	Transformation métakaolin→mullite (?)

Remarque :

- pic à 915°C : très faible pic – présence hypothétique de kaolinite

Référence : **IMPERSOL V**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 154	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 588	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 786	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
~ 891	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Référence : **GB453**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 140	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 376 et ~ 450	exothermique	Départ de matières organiques (faible)
~ 527	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 715	endothermique	Décarbonatation de la magnésite $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
~ 877	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (faible)
~ 937	exothermique	Transformation métakaolin→mullite (faible)

2ème partie : analyse des terres

Référence : **Terre à Pisé**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 122	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 340	exothermique	Départ de matières organiques
~ 444	exothermique	Départ de matières organiques
~ 526	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 571	endothermique	Transformation cristallographique du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)
~ 920	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Référence : **Terre Rouge**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 113	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 338	endothermique	Déshydroxylation de la gibbsite
~ 523	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 550	endothermique	Transformation cristallographique du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$)
~ 754	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$
~ 945	exothermique	Transformation métakaolin→mullite

Référence : **Terre Fine Rouge**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 124	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 330	endothermique	Déshydroxylation de la gibbsite
~ 576	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 747	endothermique	(faible) décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$
~ 951	endothermique	Transformation métakaolin→mullite

Remarque :

- pas de pic à 472°C

Référence : **AC100**

Température (°C)	Type de pic	Transformation
~ 112	endothermique	Départ de l'eau zéolithique
~ 300	endothermique	Déshydroxylation de la gibbsite
~ 537	endothermique	Départ de l'eau de constitution
~ 792	endothermique	Décarbonatation de la magnésite $MgCO_3 \rightarrow MgO+CO_2$
~ 919	endothermique	Décarbonatation de la calcite $CaCO_3 \rightarrow CaO+CO_2$

Bilan des travaux réalisés par le CTMNC
au 1er juin 2012 dans le cadre du projet BAE

I. Objectif et démarche

Objectif

Il est essentiel de caractériser précisément les matières premières utilisées dans les travaux du projet BAE afin de comprendre les phénomènes mis en jeu et les mécanismes d'action. Les matières utilisées dans le projet englobent des argiles pures, des terres naturelles et des matières d'addition comme les sables.
Les analyses réalisées par le CTMNC portent sur les argiles pures et les terres naturelles. Elles représentent la majeure partie des caractérisations entreprises sur les matières utilisées par la suite.
Les argiles pures retenues pour les essais sont de trois types car ils correspondent à des argiles ayant des propriétés et comportements bien différents. La kaolinite, l'illite et deux smectites (smectite calcique et smectite sodique) sont les types retenus. Plusieurs échantillons d'argiles pures sont caractérisés avant de définir les produits retenus, en fonction principalement de leur pureté.
Les trois terres naturelles retenues pour le projet sont une terre à pisé du Dauphiné, une terre rouge de Royans et une terre fine argilo-calcaire issue du lavage de granulats.

Démarche

Une première étape des analyses a consisté à caractériser plusieurs références commerciales pour les argiles pures et n'en retenir que certaines pour la suite des travaux. Le critère principal est la pureté, qu'elle soit due à la source du minerai ou aux éléments ajoutés.
Concernant les trois terres naturelles retenues, la terre à pisé et la terre rouge sont couramment utilisées par les entreprises pour la construction/rénovation de logements. La terre fine argilo-calcaire constitue actuellement un gisement de plusieurs tonnes d'un matériau à fort potentiel dans le secteur de la construction en terre crue.

II. Analyses effectuées par le CTMNC

Caractérisation granulaire

La granulométrie a été déterminée par tamisage à l'eau pour les grains de taille supérieure à 80µm, et par sédimentométrie pour les plus fins.

Caractérisations chimique et minéralogique

- L'analyse chimique permet d'identifier, par composés élémentaires, la composition des matières utilisées. Cette analyse permet d'estimer la pureté chimique des échantillons.
- L'analyse minéralogique permet d'identifier les phases cristallisées présentes dans les matières utilisées. L'analyse minéralogique permet de connaître, entre autres, les types d'argile présents dans les terres naturelles. Cette analyse permet également de compléter l'analyse chimique et d'estimer la pureté minéralogique.

Caractérisations thermiques

La caractérisation thermique par analyses ATD (analyse thermo différentielle) et ATG (analyse thermo gravimétrique) permet de confirmer des résultats issus de l'analyse minéralogique et surtout de renseigner sur les températures de départ des différentes natures d'eau présentes dans les matières : eau libre et eau de constitution principalement. Il est en effet important de connaître ces températures de départ d'eau pour des caractérisations physiques tel que la surface spécifique BET et la masse volumique réelle.

Dosages des sels solubles et du carbone

Ces dosages donnent une première analyse des éléments solubles contenus dans les argiles et les terres ainsi que la teneur en carbone dont le carbone libre issu de la matière organique. Ces impuretés (sels solubles et carbone libre) doivent être identifiées car elles peuvent modifier l'état de dispersion des particules les plus fines donc in fine les propriétés des matériaux étudiés, par exemple les résistances mécaniques.

III. Résultats des analyses

L'ensemble des résultats est rassemblé en annexe et les analyses effectuées sont listées plus bas.
Les analyses effectuées sur les argiles dites « pures » ont permis de retenir :
- La kaolinite ALSI H car elle contient de la gibbsite en moindre proportion que la BS4, même si l'analyse chimique montre une pureté légèrement inférieure.
- L'illite I77 est la seule référence de ce type d'argile analysé.
- Les deux montmorillonites GB453 et FVO sont de même type avec l'ion compensateur différent, sodium pour GB453 et calcium pour FVO. Ces deux montmorillonites sont sans ajout, contrairement aux premiers échantillons tel que Impersol V et S.

Les analyses réalisées montrent que les argiles retenues pour la suite des travaux ne sont pas d'une pureté parfaite. Cet aspect n'est pas un problème car ce qui importe est de connaître précisément les matières avec lesquelles nous travaillons pour être en mesure d'analyser et de comprendre les comportements. S'il s'avère que la pureté de nos matières est un réel frein à la compréhension scientifique, nous n'excluons pas d'approvisionner de nouvelles argiles présentant des puretés ou des compositions (chimiques et minéralogiques) différentes.

Concernant les terres naturelles, les analyses réalisées par le CTMNC sont complémentaires aux analyses menées par les autres laboratoires tels que MATEIS et le DGCB. Il ressort de ces analyses qu'il n'est pas simple de connaître précisément une terre naturelle, que les analyses doivent être croisées pour définir au mieux une « carte d'identité » des terres utilisées pour nos travaux. Les terres caractérisées montrent des différences significatives en terme de granulométrie et de composition (chimiques et minéralogiques) des fractions les plus fines. Cela se traduira vraisemblablement par des comportements mécaniques et hygrothermiques différents.

Analyses effectuées par le CTMNC sur les argiles pures

Désignation Essais / Argiles	Masse envoyée	Distribution granulaire	Sédigraphie 0-80µm	Analyse chimique	Analyse minéralogique	ATG / ATD	Dosage carbone	Dosage sels solubles	MVA, MVR, porosité
	Kg	Tamis humide	Micro 5120	ICP	DRX		Spectro gaz	Spectro liquide	Pycno hélium
		1kg	200g	150g	150g	10g	500g	400g	50g
AGS/BS4	2		X	X	X	X	X	X	X
AGS/Alsi H (BS3)	2		X	X	X	X	X	X	X
ARVEL/I77	2		X	X	X	X	X	X	X
ARVEL/MVF77	2		X	X	X	X	X	X	X
Bentofr./Impersol V	2		X	X	X	X	X	X	X
Bentofr./Impersol S	2		X	X	X	X	X	X	X
Bentofrance/GB453	2		X	X	X	X	X	X	X
Bentofrance/FVO	1		X	X	X	X	X		X

Analyse réalisée

Analyses effectuées par le CTMNC sur les terres naturelles

Désignation Essais / Matières	Masse envoyée	Distribution granulaire	Sédigraphie 0-80µm	Analyse chimique	Analyse minéralogique	ATG / ATD	Dosage carbone	Dosage sels solubles	MVA, MVR, porosité
	Kg	Tamis humide	Micro 5120	ICP	DRX		Spectro gaz	Spectro liquide	Pycno hélium
		1kg	200g	150g	150g	10g	500g	400g	50g
Terre à pisé 0-10mm	4	X							
Terre à pisé 0-100µm			X	X	X	X	X	X	X
Terre à pisé 0.1-10mm									X
Fine pisé 0-100µm	1		X	X	X	X	X		X
Terre rouge 0-2mm	4	X		X	X		X	X	
Terre rouge 0-100µm			X	X	X	X	X	X	X
Terre rouge 0.1-2mm									X
Fine rouge 0-100µm	2		X	X	X	X	X	X	X
AC 0100	2		X	X	X	X	X	X	X

Analyse réalisée, analyse réalisée présentant une anomalie

ANNEXE 10

Expérimentations à l'échelle 1 (Grands Ateliers)

Programme C2D2

Convention de subvention N°10 MGC S 011

Ministère de l'Écologie, du Développement durable,
des Transports et du Logement
Coordination : Valérie Wathier / Christian Crémona



Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Rapport d'Essais :
Transfert laboratoire – chantier pour le festival Grains d'Isère 2012

Mars – Juin 2012

Mariette Moevus



Les Grands Ateliers
Boulevard de Villefontaine
38092 Villefontaine Cedex
Tel.: 04 74 96 88 70

Sommaire

1 Objectifs ... 3
2 Matériaux ... 3
2.1 Une terre naturelle ... 3
2.2 Des granulats de différentes granulométries ... 4
2.3 Des dispersants de différentes natures ... 4
2.3.1 Dispersants chimiques ... 4
2.3.2 Dispersants naturels : les tanins ... 5
2.3.3 Bases ... 6
3 Dispositifs expérimentaux ... 6
3.1 Rhéologie de suspensions fluides ... 6
3.2 Etalement de mortiers ... 6
4 Choix de dispersants pour les bétons d'argile ... 7
4.1 Effet du dosage de dispersants chimiques ... 7
4.2 Dispersants naturels : les tanins ... 9
4.2.1 Comparaison de différents tanins pour un dosage fixe ... 9
4.2.2 Effet du pH sur l'efficacité du tanin de châtaignier ... 9
4.2.3 Effet du dosage en tanin ... 12
4.2.4 Discussion sur l'efficacité du tanin de châtaignier ... 13
4.3 Comparaison de différents dispersants et superplastifiants ... 15
5 Gélification de bétons d'argile ... 17
5.1 Gélification par modification de la force ionique ... 17
5.1.1 Effet du sel sur la rhéologie et la consistance ... 17
5.1.2 Coagulation différée par le temps de dissolution de gros sel ... 19
5.1.3 Durcissement de mortiers par l'action combinée de gros sel et de fibres ... 20
5.2 Modification du pH par l'activité bactérienne ... 20
6 Formulation de bétons d'argile coulables ... 23
6.1 Comment minimiser le risque de fissuration ? ... 23
6.2 Dalle non stabilisée ... 24
6.2.1 Essais préliminaires ... 24
6.2.2 Coulage de dalles ... 27
6.3 Bloc armé stabilisé au ciment ... 29
6.3.1 Essais préliminaires ... 29
6.3.2 Coulage du bloc ... 30
6.4 Conclusions ... 32
7 Références ... 33

1 Objectifs

Ce rapport fait le bilan des essais réalisés entre le mois de mars et de juin 2012 pour évaluer différentes solutions innovantes pour la formulation d'un béton d'argile coulable. Ces essais ont été menés dans l'optique de transférer certaines pistes d'innovation issues des recherches menées au laboratoire MATEIS (INSA Lyon), à l'échelle du chantier, en réalisant une dalle et un muret en béton d'argile coulable aux Grands Ateliers pendant le festival Grains d'Isère 2012.

Plusieurs pistes innovantes potentiellement transférables ont été envisagées :

- Fluidifier le béton d'argile avec un dispersant pour utiliser le moins d'eau possible à la mise en oeuvre
  - Comparaison de plusieurs dispersants, y compris naturels
- Gélifier le béton d'argile sans utiliser de liant hydraulique (chaux, ciment)
  - Par modification de la force ionique (ajout de sel)
  - Par modification du pH différée dans le temps grâceà une activité bactérienne
- Optimiser la distribution granulométrique pour minimiser le retrait et le risque de fissuration

Ces pistes ont fait l'objet d'essais préliminaires en laboratoire et ont abouti à certains choix pour la formulation des bétons d'argile utilisés pendant le festival.

2 Matériaux

2.1 Une terre naturelle

La terre utilisée pendant le festival Grains d'Isère est la terre à pisé de Brézins fournie par Akterre, notée « TP10 ».

Pour les essais préliminaires menés en laboratoire, cette même terre a été tamisée à 100µm. Elle sera notée « TP100 » dans ce rapport. Elle a une densité de 2,610 g/cm^3 (mesurée par pycnométrie à Hélium). D'après les analyses DRX réalisées au CTMNC [BAE, 2012], cette terre contient principalement deux types d'argile : illite et muscovite, du quartz et des composés alcalins : albite, microcline.

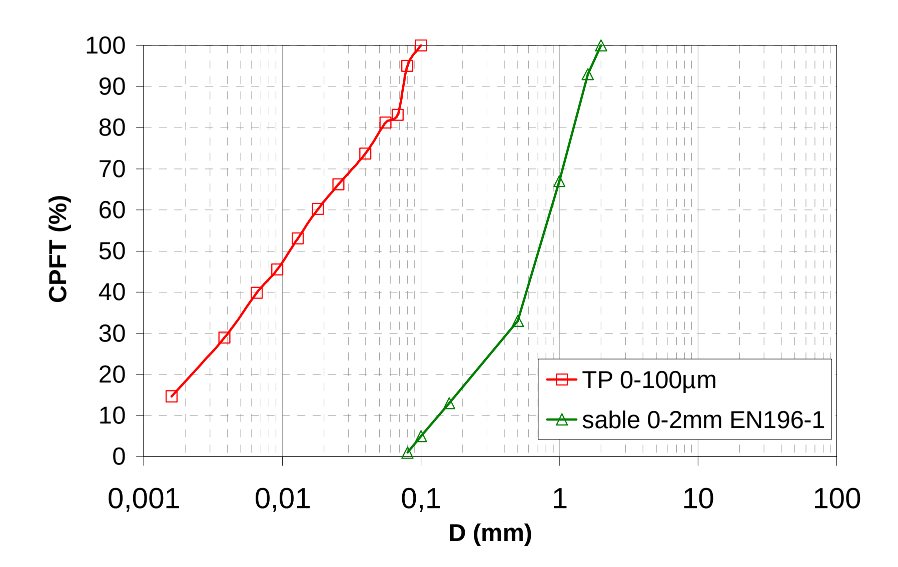


Figure 1 Granulométrie des matières premières utilisées en laboratoire pour les essais préliminaires (CPFT = Pourcentage cumulé de grains plus fins que D)

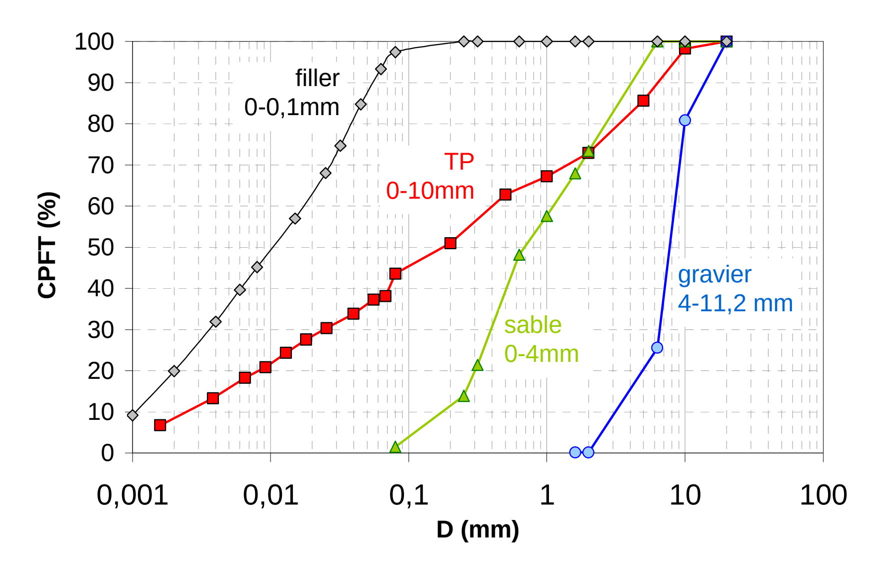


Figure 2 Granulométrie des matières premières utilisées pour formuler les bétons d'argile (CPFT = Pourcentage cumulé de grains plus fins que D)

2.2 Des granulats de différentes granulométries

Pour certains essais préparatoires faits sur des mortiers, un sable siliceux normalisé 0-2mm EN196-1 a été utilisé pour compléter la granulométrie de la terre tamisée à 100µm.

Trois types de grains ont été utilisés pour la formulation des bétons d'argile :

- Un filler calcaire 0-0,1mm des Carrières du Boulonnais
- Un sable roulé 0-4 mm de la carrière d'Artas
- Un gravier roulé 4-11.2 mm de la carrière d'Artas

Les courbes granulométriques de ces différentes matières premières sont présentées sur la Figure 1 et la Figure 2.

2.3 Des dispersants de différentes natures

2.3.1 *Dispersants chimiques*

L'**hexamétaphosphate de sodium** (**HMP**, formule $(NaPO_3)_6$) est une molécule cyclique (Figure 3) qui fonctionne par complexation : les molécules de HMP s'adsorbent comme des anions sur les particules d'argile. Dans le cas de la kaolinite par exemple, elles interagissent avec les atomes d'aluminium exposés, formant un anion complexé. Les charges négatives des particules sont donc augmentées, donc la répulsion électrostatique augmente. Il a été fourni par la société Aldrich Chemistry sous forme de poudre.

L'**acide polyacrylique de sodium** (**PAA**) est un dispersant électrostérique : il est constitué de chaînes polymères (Figure 4) et fonctionne à la fois par répulsion stérique (qui résulte de l'encombrement des chaînes) et par répulsion électrostatique. En effet, en solution, le groupe (ONa) est dissocié (Na+ en solution) et le PAA est alors chargé négativement. On parle de polyélectrolyte anionique. Le PAA utilisé est le PAA 2100 Na, de masse moléculaire 2100 g/mol, fourni par la société Aldrich Chemistry sous forme de poudre.

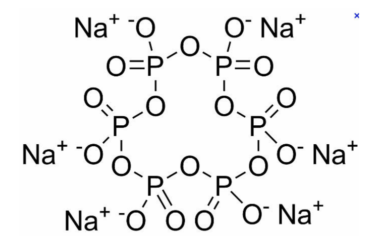


Figure 3 Formule chimique de l'hexamétaphosphate de sodium, HMP-Na

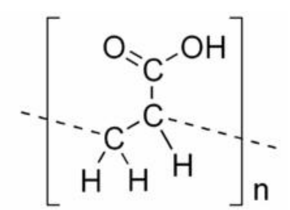


Figure 4 Formule chimique de l'acide polyacrylique, PAA

Le **Darvan7S** (fourni par Vanderbuilt) est un polyméthacrylate de sodium, constitué de longues chaînes de polymère (masse moléculaire : 10 000 à 16 000 g/mol). Ce produit est utilisé comme dispersant dans l'industrie céramique.

Le **DolabluxB** (fourni par Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken), également utilisé dans l'industrie céramique, est une préparation à base d'huminate – silicate. Il peut être utilisé pour la défloculation de divers matériaux céramique crus. C'est un produit basique : pH à 1% environ égal à 12.

Plusieurs plastifiants et superplastifiants pour ciment ont été également utilisés dans cette étude. La liste est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1 Liste des plastifiants et superplastifiants pour ciment.

Ductal A2 (Chryso)	
Sikaplast Techno7 (Sika)	Plastifiant pour béton de ciment réducteur d'eau non chloré et prêt à l'emploi, à base de polycarboxylates modifiés ; liquide brun.
Viscocrete Tempo10 (Sika)	Superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération non chloré, à base de copolymère acrylique ; liquide brun clair.
314 Lankofluid (Parex Lanko)	Adjuvant superplastifiant des bétons et mortiers formulé à partir de polymères de synthèse. Liquide brun.
Glenium27 (BASF)	Adjuvant non chloré à base d'ether polycarboxylique modifié.

2.3.2 Dispersants naturels : les tanins

Les tanins forment un groupe de molécules très répandues dans le règne végétal. On les trouve notamment dans l'écorce d'arbres comme le chêne ou le châtaignier. Les tanins sont solubles dans l'eau, ils sont composés de polyphénols de structure plus ou moins complexe suivant leur masse moléculaire. Ce sont des anions organiques.

Figure 5 Penta-O-galloyl-D-glucose, précurseur de nombreux tanins.

D'après [Van Olphen, 1963], ils permettent de disperser les argiles : les molécules s'adsorbent sur les bords des particules d'argile en se complexant avec les ions d'Al octahédriques exposés. En conséquence, la charge des bords des feuillets d'argile s'inverse.

Plusieurs tanins bruts, non traités, ont été fournis par la société SCRD en 2007 : châtaignier, valonée, myrobolam, quebracho. D'après le fournisseur, le tanin de valonée a une composition proche de celle du tanin de châtaignier et a un pH acide en solution d'environ 3,5. Le tanin de quebracho a un pH un peu moins acide, d'environ 4,5 - 5.

2.3.3 Bases

Deux produits basiques ont été utilisés pour augmenter le pH de suspensions et de mortier :

- Ammoniac (Aldrich Chemistry) 25% en masse, Mw = 17,03g/mol, 0,91g/mL.
- Cristaux de soude (St Marc) achetés dans le commerce : hydroxyde de sodium NaOH.

3 Dispositifs expérimentaux

3.1 Rhéologie de suspensions fluides

Deux viscosimètres ont été utilisés pour réaliser les mesures de rhéologie :

- Haake VT 500/501
- Kinexus Malvern

Les deux systèmes sont à cylindres rotatifs. Plus l'entrefer est grand, plus le viscosimètre peut mesurer des viscosités élevées.

Le liquide de viscosité η à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux verticaux. La vitesse de rotation Ω du stator, le cylindre interne, est imposée. Le gradient de vitesse γ' au sein du fluide, encore appelé taux de cisaillement, est calculé par l'appareil en fonction des caractéristiques géométriques des deux cylindres. La contrainte de cisaillement τ est calculée à partir de la mesure du couple nécessaire au cisaillement. On peut alors tracer le rhéogramme $\tau=f(\gamma')$ et étudier le comportement du matériau étudié.

Pour les suspensions de terre, le comportement rhéologique est souvent proche du modèle de Bingham, caractérisé par 2 paramètres : la viscosité plastique η_B (pente du rhéogramme) et la contrainte seuil τ_B (ordonnée à l'origine).

Dans ce rapport, plutôt que de présenter la viscosité plastique, nous présenterons la viscosité apparente à 500 s^{-1} car elle est plus parlante : $\eta_500s^{-1} = \tau / \gamma'$. Elle est calculée comme la valeur moyenne de viscosité apparente sur un palier à la vitesse constante de $500s^{-1}$. Plus la suspension est fluide, plus et η_500s^{-1} sont faibles.

3.2 Etalement de mortiers

La table à choc (Ø 25cm) est humidifiée à l'éponge. On pose un moule cônique ($Ø_{min}$ 7cm, $Ø_{max}$ 10cm, hauteur 5cm) sur la table à choc, que l'on remplit avec le mortier. On arase et on démoule délicatement. Le diamètre de la galette est mesuré avec un pied à coulisse après 15 coups qui correspondent à une hauteur de chute de 20 mm. L'étalement est défini comme la différence en cm entre le diamètre final mesuré après 15 coups et le diamètre initial (10cm). Plus le mortier est fluide, plus l'étalement est grand.

4 Choix de dispersants pour les bétons d'argile

4.1 Effet du dosage de dispersants chimiques

Le comportement rhéologique d'une suspension de TP100, puis l'étalement d'un mortier ont été caractérisés en fonction de la teneur en dispersant. Cette deuxième caractérisation se rapproche des conditions de chantier et permet de vérifier que l'effet observé sur des suspensions fluides est le même sur des mortiers à consistance plus pâteuse.

4.1.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP12 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux matière sèche 60 % mass.**). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon, à 280 rpm. Mesure de la teneur en eau au dessiccateur halogène (1h30 à 105°C) après 24h. Six prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de Darvan7S souhaitée (cf. Tableau 2). Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus à 25°C.

Tableau 2 Dosages en Darvan7S exprimés en % par rapport à la masse de TP100.

% D7S	0	0.05	0.1	0.3	0.5	1
m D7S (g)	0g	0.03g	0.06g	0.18g	0.3g	0.6g

- Préparation dun liant pour le mortier M_TP18 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. Le mortier est séparé en 2. L'étalement est mesuré à 15 coups après différents ajouts de dispersant Darvan7S : 0.14g – 0.47g – 0.94g – 1.42g – 2.84g.

4.1.1.2 Résultats

Les rhéogrammes obtenus sur les suspensions SD_TP12 pour différents dosages en Darvan7S sont présentés sur la Figure 6. Quand le dosage augmente, la contrainte seuil diminue jusqu'à devenir nulle pour des dosages supérieurs à 0.3% D7S. La viscosité apparente à 500s^{-1} diminue également de manière importante et se stabilise autour de 0.024 Pa.s.

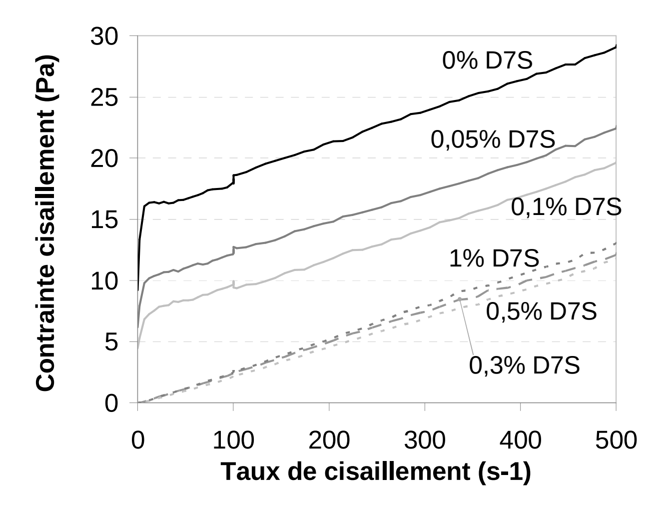


Figure 6 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP12 (60% mass. de matière sèche)

Les valeurs de contrainte seuil et viscosité apparente sont représentées sur les Figure 7 et Figure 8 et comparées à des mesures effectuées à MATEIS dans le cadre du projet C2D2 avec deux autres dispersants chimiques : l'hexamétaphosphate de sodium (HMP) et l'acide polyacrylique de sodium 2100 (PAA). Les tendances sont les mêmes : la contrainte seuil s'annule et la viscosité apparente ses stabilise au-delà de 0.2 à 0.3% de dispersant. **Autrement dit, quand on ajoute du dispersant, la suspension de terre se fluidifie jusqu'à atteindre un état de dispersion optimal qui ne dépend plus de la quantité de dispersant ajouté.**

Les mesures avec le HMP et le PAA ont été faites sur un autre viscosimètre, ce qui peut expliquer la différence de viscosité à $500s^{-1}$ entre le Darvan7S et les 2 autres produits. Cette différence est peu significative, et l'état final de dispersion optimale semble être toujours le même : il se caractérise par un seuil d'écoulement nul. **Les 3 dispersants semblent donc aussi efficaces.**

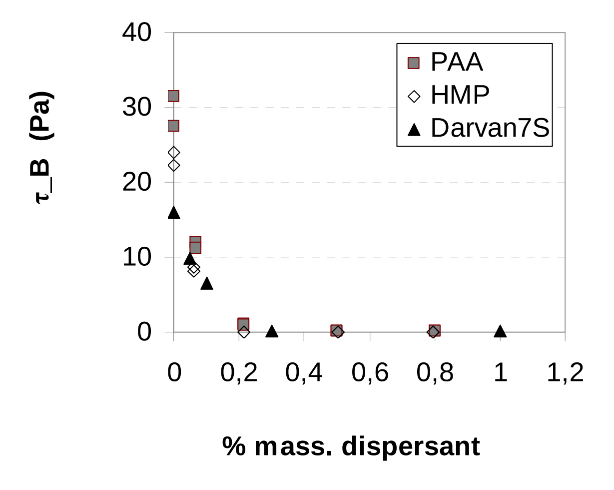


Figure 7 Evolution de la contrainte seuil en fonction du dosage en dispersant (taux matière sèche 60 % mass.)

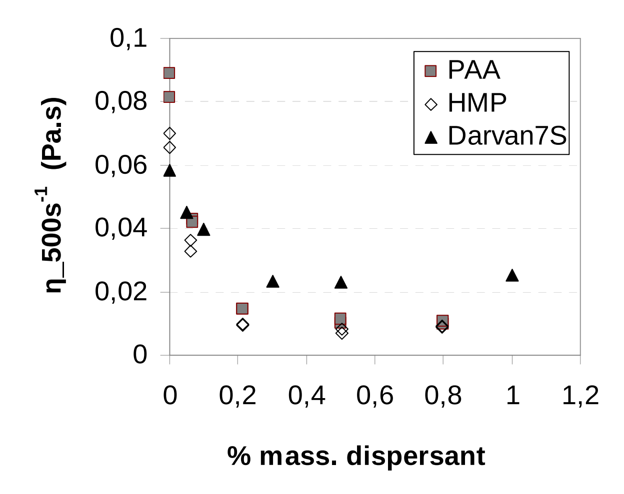


Figure 8 Evolution de la viscosité apparente en fonction du dosage en dispersant (taux matière sèche 60 % mass.)

Sur la Figure 9, l'étalement du mortier M_TP18 pour différents dosages de D7S est comparé à la viscosité apparente à $500s^{-1}$ de la suspension SD_TP12. La tendance observée est très comparable : le mortier se fluidifie quand on augmente le dosage en dispersant jusqu'à une valeur seuil. Le dosage seuil pour la suspension est de 0.3%, il est de l'ordre de 0.6% pour le mortier. **Il faut donc ajouter plus de dispersant dans un mortier de granulométrie max 2mm que dans une suspension fine.**

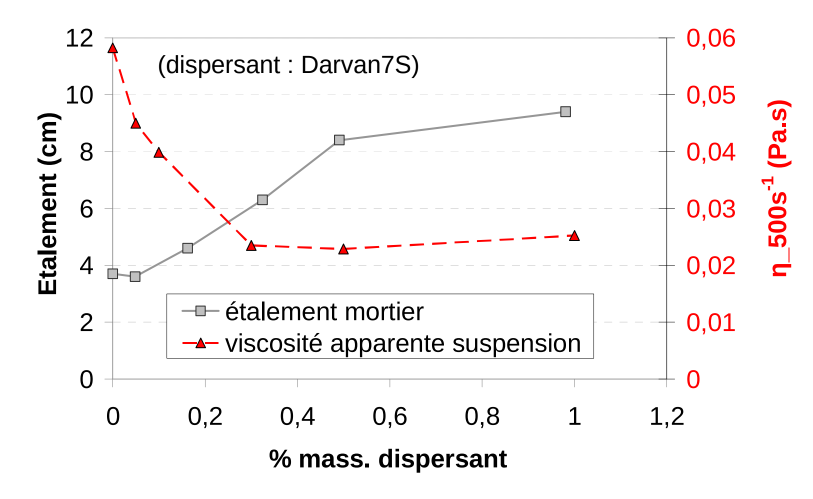


Figure 9 Evolution de l'étalement d'un mortier en fonction du dosage en dispersant ; comparaison avec l'évolution de la viscosité apparente d'une suspension à 60% de matière sèche.

4.2 Dispersants naturels : les tanins

4.2.1 *Comparaison de différents tanins pour un dosage fixe*

4.2.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP19 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux mat sèche 60 % mass.**). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale métallique, à 669 rpm. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 1g de tanin (soit 1,7% par rapport à la masse de TP100) choisi parmi : châtaignier, myrobolam, valonée, quebracho. Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

4.2.1.2 Résultats

La Figure 10 présente les rhéogrammes obtenus avec les différents tanins. **La dispersion la plus efficace est obtenue avec le tanin de châtaignier,** puis le quebracho, la valonée et le myrobolam, pour la teneur choisie de 1.7%. Il est possible que ce ne soit pas la teneur optimale pour tous ces tanins.

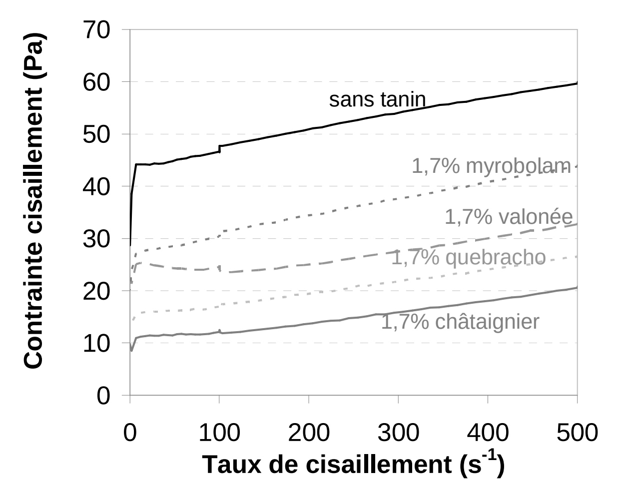


Figure 10 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP19 (60% mass. de matière sèche)

4.2.2 *Effet du pH sur l'efficacité du tanin de châtaignier*

4.2.2.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP20 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau. Agitation pendant 24h sur un mélangeur Rayneri avec une hélice métallique. Quatre prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on ajoute 5g d'eau (→ **taux mat sèche 57 % mass.**) pour fluidifier et faciliter la mesure de pH, ainsi que la quantité de tanin de châtaignier et d'ammoniac souhaitée, de manière à caractériser les 4 suspensions suivantes :
  - Témoin sans ajout, pH naturel
  - 1.7% châtaignier, pH naturel
  - 1.7% châtaignier, pH visé 7.5 par ajout d'ammoniac
  - 1.7% châtaignier, pH visé 9 par ajout d'ammoniac

Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

- Préparation de 2 suspensions A et B à partir de la terre non tamisée et d'eau du robinet pour mesurer l'efficacité de cristaux de soude sur l'augmentation du pH, avec et sans tanin. Ces suspensions ont été mélangées environ 15min avec le mélangeur Heidolph muni d'une pale téflon.

Tableau 3 Composition des suspensions A et B

	Suspension A	Suspension B
TP 0-10mm*	115g	115g
Eau	200g	200g
Tanin châtaignier	0	0,85g
Base	soude	soude

** terre humide, contenant 15% d'eau*

- Préparation de mortiers : 579g TP100 <100µm + 1350g sable EN 196-1 dans le bol du malaxeur planétaire CONTROLS, ajout d'eau et de tanin (sauf mortier C), malaxage. L'étalement est mesuré à 15 coups après différents ajouts de base (ammoniac ou cristaux de soude). Les 4 mortiers préparés de cette manière sont listés dans le Tableau 4. Le mortier D a été préparé pour mesurer l'influence du dosage en tanin, les résultats seront présentés au paragraphe 4.2.3.

Tableau 4 Liste des mortiers préparés pour l'étude du tanin de châtaignier.

	Mortier A	Mortier B	Mortier C	Mortier D
TP <100µm	579	579	579	579
Sable EN196-1	1350	1350	1350	1350
Eau filtrée	15%	14%	14%	15%
Tanin châtaignier	2% /r fines	1,7% /r fines	0%	Ajouts successfis
Temps malaxage	15 min	5 min	5 min	15 min
Base	ammoniac	soude	soude	ammoniac

4.2.2.2 Résultats

Les rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP20 en fonction de la présence ou non de tanin et du pH sont présentés sur la Figure 11. Le tanin a un effet acidifiant : la suspension passe d'un pH naturel de 7,5 sans tanin à un pH de 6,2. Ensuite l'ajout d'ammoniac conduit d'abord à un comportement plus visqueux de la suspension (à pH 7,6), puis à une fluidification nette (à pH 9,5). **Le tanin de châtaignier utilisé à pH 9.5 semble aussi efficace que le Darvan 7S :** on atteint l'état de dispersion optimal caractérisé par un seuil d'écoulement nul. Sans modification du pH, la contrainte seuil n'est pas nulle mais très nettement diminuée.

Les mesures de pH effectuées sur les suspensions A et B au fur et à mesure des ajouts sont données dans le Tableau 5, et représentées sur la Figure 12. **Pour atteindre un pH 9 en présence de tanin (suspension B), il faut deux fois plus de soude que pour la suspension A sans tanin.**

Les mesures d'étalement faites sur les mortiers A et B sont représentées sur la Figure 13 en fonction de la quantité de base ajoutée. Dans les deux cas, **on observe d'abord une diminution de l'étalement, avec un minimum d'étalement pour environ 1% de base ajoutée** en masse par rapport à la masse de terre, **puis une augmentation**, ce qui est cohérent avec les mesures faites sur la suspension SD_TP20. L'étalement obtenu pour des teneurs de l'ordre de 2% de base est supérieur à l'étalement du mortier à pH naturel (0% de base ajoutée). **L'effet du tanin de châtaignier ne va donc pas forcément dans le sens de la fluidification et est très dépendant du pH de la préparation.**

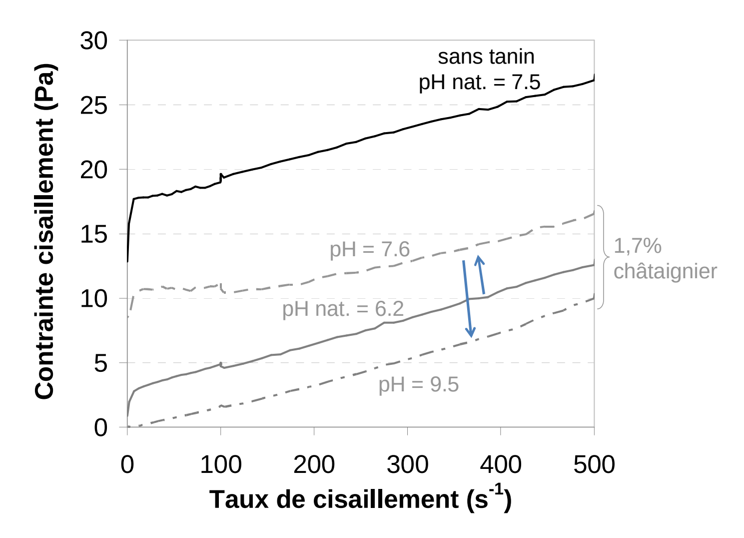


Figure 11 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP20 (57% mass. de matière sèche).

Tableau 5 Evolution du pH des suspensions A et B en fonction des ajouts effectués.

Suspension A	**ajouts successifs (g)**	**masse totale ajoutée (g)**	**pH**	**Suspension B**	**ajouts successifs (g)**	**masse totale ajoutée (g)**	**pH**
eau			7,2	eau + tanin			5,83
eau + terre			7,46	eau + tanin + terre			6,3
cristaux de soude	0,1	0,1	7,98	cristaux de soude	0,2	0,2	6,98
cristaux de soude	0,11	0,21	8,28	cristaux de soude	0,25	0,45	7,65
cristaux de soude	0,1	0,31	8,58	cristaux de soude	0,5	0,95	8,6
cristaux de soude	0,21	0,52	8,87	cristaux de soude	0,2	1,15	8,8
cristaux de soude	0,17	0,69	9,12	cristaux de soude	0,24	1,39	8,99

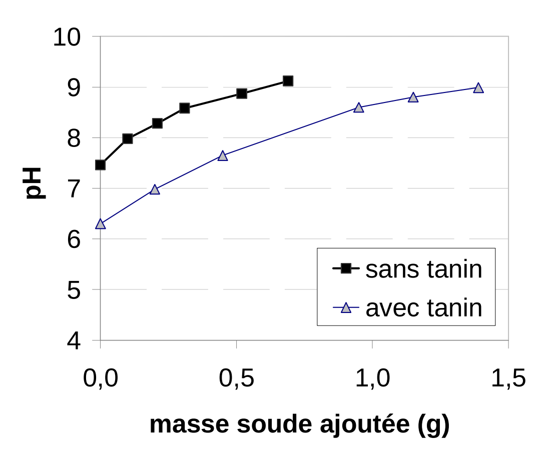


Figure 12 Mesures du pH effectuées sur les suspensions A (sans tanin) et B (avec tanin).

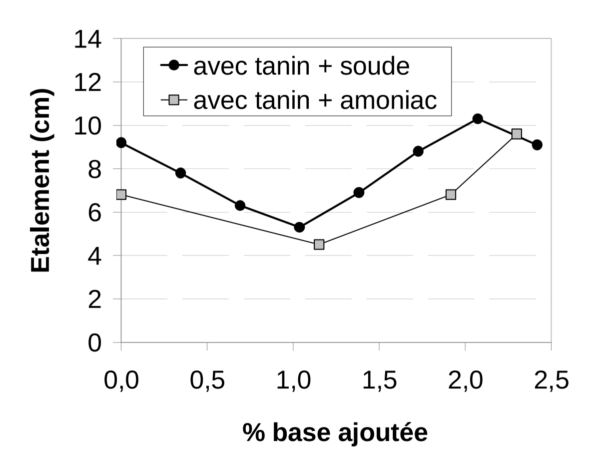


Figure 13 Etalement des mortiers A (■) et B (●) en fonction de la quantité de base ajoutée.

Sur la Figure 14 sont comparés les mortiers B (avec tanin) et C (initialement sans tanin), de manière à dissocier l'effet de la soude seule sur le mortier de terre par rapport à l'effet du tanin et de la soude. Sans tanin, l'étalement du mortier C augmente fortement quand on rajoute de la soude. **L'étalement atteint avec 1% de soude est supérieur à l'étalement maximum atteint avec le mortier B (1,7%**

tanin + 2% soude). Ensuite du tanin a été ajouté dans le mortier C contenant déjà 1% de soude : l'étalement est légèrement diminué. L'ajout de 1% de soude supplémentaire à ce mortier ne conduit qu'à une diminution de l'étalement, donc de la fluidité du mortier. Comme cela a été montré sur la Figure 12, pour un même dosage en soude, les mortiers avec et sans tanins n'ont pas le même pH, mais ce pH n'a pas pu être mesuré sur les mortiers.

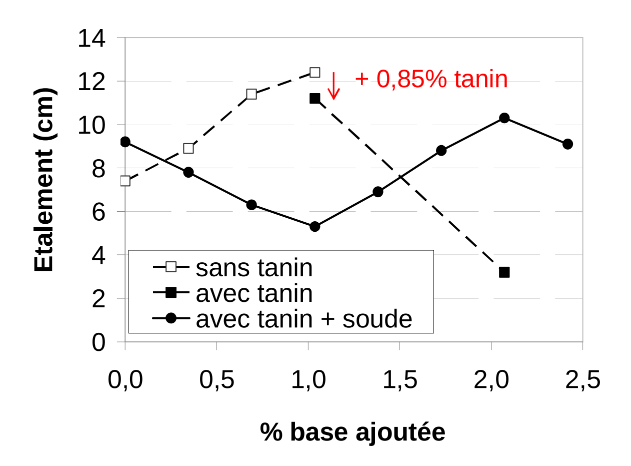


Figure 14 Etalement des mortiers B (●) et C (□ - ■) en fonction de la quantité de base ajoutée.

Au vu de ces résultats, l'utilisation du tanin de châtagnier comme dispersant dans un mortier n'est pas convaincant : une simple modification du pH permet d'obtenir de meilleurs résultats.

4.2.3 *Effet du dosage en tanin*

4.2.3.1 *Protocole*

- Préparation de la suspension SD_TP9 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (**taux matière sèche 60 % mass**.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de tanin de châtaignier souhaitée : 0.042g (0.07% /r TP100), 0.3g (0.5%), 0.6g (1%). Chaque suspension est homogénéisée sous agitation magnétique pendant 5 min, puis caractérisée au viscosimètre Haake VT500 muni de cylindres coaxiaux MV2 (entrefer = 2.6mm).

- Préparation du mortier D : voir au paragraphe 4.2.2.1.

4.2.3.2 *Résultats*

Les rhéogrammes obtenus sur les suspensions SD_TP9 pour différents dosages en tanin de châtaignier sont présentés sur la Figure 15. La contrainte seuil est tracée en fonction du dosage en tanin sur la Figure 16. Quand le dosage augmente, la contrainte seuil commence par augmenter fortement avant de diminuer pour des dosages supérieurs à 1%. **L'effet du tanin sur la fluidité d'une suspension de terre est donc très sensible au dosage de tanin introduit.**

Sur la Figure 17, les mesures d'étalement du mortier D pour différents dosages en tanin sont présentées. De la même manière que pour la suspension diluée, le mortier commence par devenir moins fluide pour de faibles dosages en tanin, puis sa fluidité augmente pour revenir à un état similaire à l'état initial. Même avec un dosage de 5% en tanin par rapport à la masse de TP100, la fluidité n'est pas améliorée. Une dernière mesure a été faite en ajoutant 0.45% de PAA, un dispersant

chimique : l'effet est net, l'étalement est doublé. Le tanin est donc loin d'être aussi efficace que le PAA.

La fluidification induite par le tanin reste donc faible pour la suspension, et n'est pas détectable pour le mortier dans les conditions expérimentales choisies.

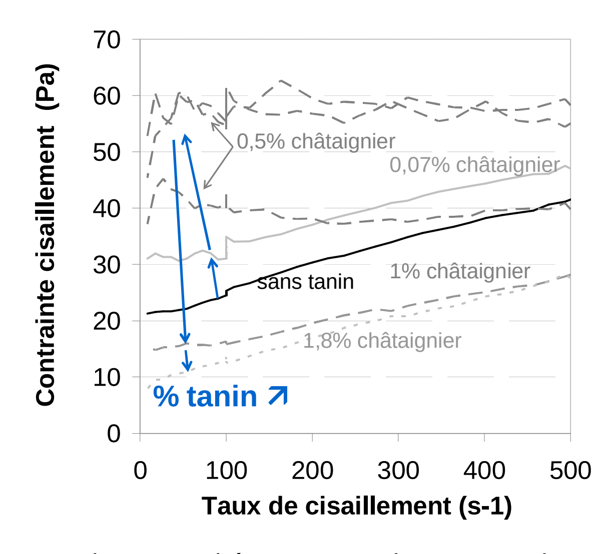


Figure 15 Rhéogrammes obtenus pour la suspension SD_TP9 (taux mat sèche 60%)

Figure 16 Evolution de la contrainte seuil en fonction du dosage en tanin (SD_TP9)

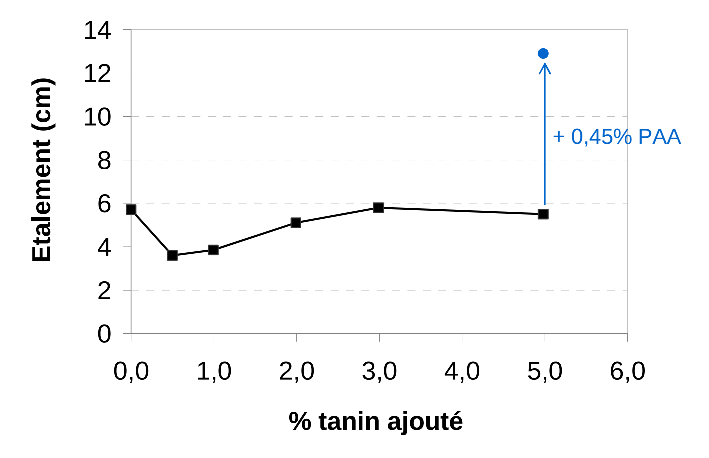


Figure 17 Mesures d'étalement faites sur le mortier D au fur et à mesure qu'on lui ajoute du tanin.

4.2.4 Discussion sur l'efficacité du tanin de châtaignier

Les différentes suspensions préparées avec du dispersant sont toutes recensées dans le Tableau 6. Elles ont toutes été préparées avec le même taux de matière sèche : 60% mass., sauf SD_TP20 : 57% mass. La terre est introduite peu à peu dans un bécher contenant l'eau (filtrée) mise sous agitation, puis le tout est malaxé pendant 24h. Un film plastique est maintenu sur le bécher pour limiter l'évaporation.

Le protocole de malaxage n'a pas toujours été le même, en fonction des disponibilités des équipements (cf. Tableau 6). Le viscosimètre utilisé était soit le Haake VT500, soit le Kinexus. Il a été remarqué que les différentes suspensions témoin (sans tanin) n'avaient pas toutes la même viscosité après 24h : **la viscosité apparente et la contrainte seuil mesurées avant l'ajout du tanin varient**

du simple au double en fonction du mode de malaxage des suspensions. L'état initial n'était donc pas toujours le même. Dans les suspensions les plus visqueuses, les plaquettes d'argile sont plus agglomérées que dans les suspensions plus fluides. Cet état initial peut jouer sur l'apparente efficacité des dispersants.

Tableau 6 Liste de toutes les suspensions préparées pour l'étude de la dispersion.

	dispersant	protocole de malaxage	viscosimètre	avant dispersion	
				η_500s^{-1} (Pa.s)	τ_B (Pa)
SD_TP6	PAA	agitation magnétique	Haake	0,085	29,5
SD_TP7	HMP	agitation magnétique	Haake	0,068	23,1
SD_TP12	D7S	Heidolph, pale téflon, 280 rpm	Kinexus	0,058	16,0
SD_TP9	chât.	Heidolph, pale téflon, 330 rpm	Haake	0,080	20,1
SD_TP19	chât.	Heidolph, hélice métal., 669 rpm	Kinexus	0,119	44,8
SD_TP20*	chât.	Rayneri, hélice métal.	Kinexus	0,055	17,5
SD_TP20*	chât. pH 9,5	Rayneri, hélice métal.	Kinexus	0,055	17,5

** Cette suspension SD_TP20 a un taux de matière sèche de 57 % au lieu de 60% pour les autres.*

Les valeurs de viscosité apparente et de contrainte seuil mesurées avant et après l'ajout de dispersant sont représentées sur les histogrammes de la Figure 18 et de la Figure 19. Les valeurs numériques sont données dans le Tableau 7. Les plus fortes diminutions de viscosité apparente sont obtenues avec le PAA et le HMP, puis avec le Darvan7S et le tanin de châtaignier à pH9,5 pour la suspension SD_TP20 à 57% de matière sèche. En revanche, pour les 2 suspensions SD_TP9 et SD_TP19, le tanin de châtaignier apparaît beaucoup moins efficace, et ce malgré 2 états initiaux très différents pour ces 2 suspensions. On fait les mêmes observations avec la contrainte seuil.

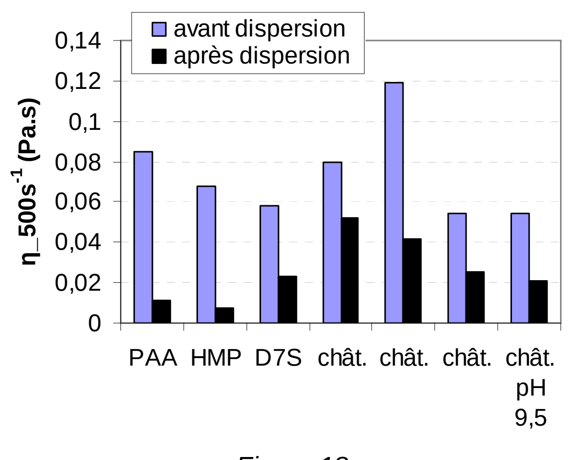


Figure 18

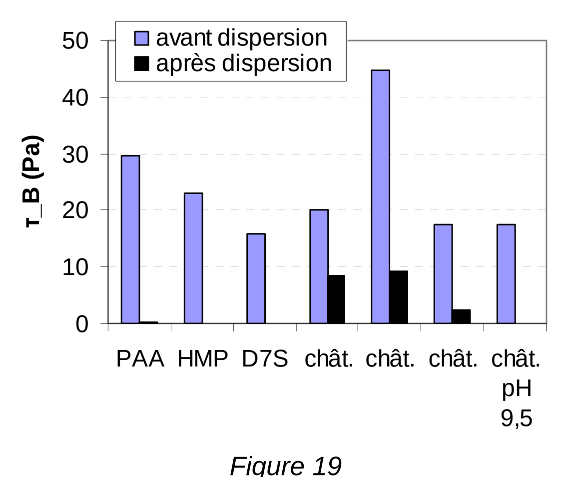


Figure 19

Il semble que l'efficacité du tanin de châtaignier dépende du taux de matière sèche : les mesures faites à 57% de matière sèche semblent intéressantes ; celles faites à 60% de matière sèche sont plus décevantes ; celles faites sur des mortiers plus secs ne permettent pas de mettre en évidence un effet dispersant du tanin (cf. Figure 17). D'autres facteurs pourraient entrer en jeu : la composition du produit acheté comme « tanin » est inconnue et est probablement complexe avec différents types de molécules ; les effets du pH et de la force ionique sur les molécules de tanin ne sont pas maîtrisés et pourraient expliquer une efficacité variable de ce produit en tant que dispersant.

En l'état actuel de nos connaissances, nous ne maîtrisons pas suffisamment l'utilisation du tanin de châtaignier pour pouvoir l'utiliser de manière fiable comme dispersant pour le coulage d'une dalle ou d'un muret.

Tableau 7 Valeurs de viscosité apparente et de contrainte seuil mesurées avant et après l'ajout de dispersant.

	dispersant	avant dispersion		après dispersion	
		η_500s^{-1} (Pa.s)	τ_B (Pa)	η_500s^{-1} (Pa.s)	τ_B (Pa)
SD_TP6	PAA	0,085	29,5	0,011	0,2
SD_TP7	HMP	0,068	23,1	0,008	0,0
SD_TP12	D7S	0,058	16,0	0,023	0,0
SD_TP9	chât.	0,080	20,1	0,052	8,4
SD_TP19	chât.	0,119	44,8	0,042	9,4
SD_TP20	chât.	0,055	17,5	0,026	2,3
SD_TP20	chât. pH 9,5	0,055	17,5	0,021	0,0

4.3 Comparaison de différents dispersants et superplastifiants

4.3.1.1 Protocole

- Préparation de la suspension SD_TP25 dans 1 bécher avec 320g TP100 + 130g filler calcaire + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 2h sur un mélangeur Rayneri avec une hélice métallique. Ajout de 130g TP100 + 80g filler pour obtenir une suspension moins fluide → **taux matière sèche 69%.** Plusieurs prélèvements de 80g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,7 à 0,8g de dispersant parmi la liste ci-dessous (soit 1% par rapport à la masse totale de suspension, ou 1,25% par rapport à la matière sèche). Chaque suspension est homogénéisée à la spatule, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 8 Liste des dispersants et superplastifiants envisagés pour le coulage de la dalle

Dispersant	
Cristaux de soude (St Marc)	Hydroxyde de sodium NaOH très soluble dans l'eau. C'est une base forte.
HMP (Aldrich Chemistry)	Hexamétaphosphate de sodium (cf. Paragraphe 2.3.1)
DolabluxB (Zschimmer & Schwarz Chemische Fabriken)	Préparation à base d'huminate – silicate. Peut être utilisé pour la défloculation de divers matériaux céramique crus. Produit basique : pH à 1% environ égal à 12.
Ductal A2 (Chryso)	
Sikaplast Techno7 (Sika)	Plastifiant pour béton de ciment réducteur d'eau non chloré et prêt à l'emploi, à base de polycarboxylates modifiés ; liquide brun.
Viscocrete Tempo10 (Sika)	Superplastifiant/haut réducteur d'eau polyvalent de nouvelle génération non chloré, à base de copolymère acrylique ; liquide brun clair.
314 Lankofluid (Parex Lanko)	Adjuvant superplastifiant des bétons et mortiers formulé à partir de polymères de synthèse. Liquide brun.
Glenium27 (BASF)	Adjuvant non chloré à base d'ether polycarboxylique modifié.

4.3.1.2 Résultats

Les suspensions préparées avec le Techno7 et le Ductal A2 n'ont pas été caractérisées au viscosimètre car elles étaient clairement moins fluides que les autres.

Les rhéogrammes mesurés sont présentés sur la Figure 20 ; la contrainte seuil et la viscosité apparente sont présentées sur la Figure 21 et la Figure 22. Globalement, les rhéogrammes obtenus avec les différents dispersants sont très proches.

Le DolafluxB se différencie des autres dispersants par une sédimentation très rapide de la suspension. C'est aussi l'un des meilleurs dispersants au vu des comportements rhéologiques mesurés : la contrainte seuil est nulle et la viscosité à $500s^{-1}$ est la plus faible.

Le HMP est également l'un des plus efficaces car il conduit à une contrainte seuil nulle. La soude dosée à 0,8% par rapport à la masse totale de suspension (soit 0,55% par rapport à la matière sèche) est également très efficace ; mais pour des teneurs plus élevées on retrouve un seuil d'écoulement non nul, et la viscosité apparente est plus élevée.

Pour le coulage de la dalle en béton d'argile, nous avons choisi de conserver 2 dispersants possibles, pour leur efficacité et leur disponibilité : le HMP et le DolafluxB.

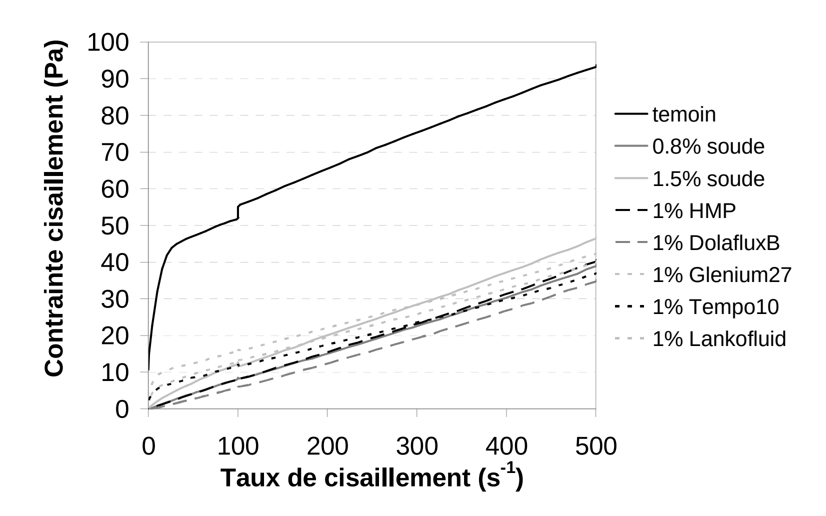


Figure 20 Rhéogrammes obtenues pour la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

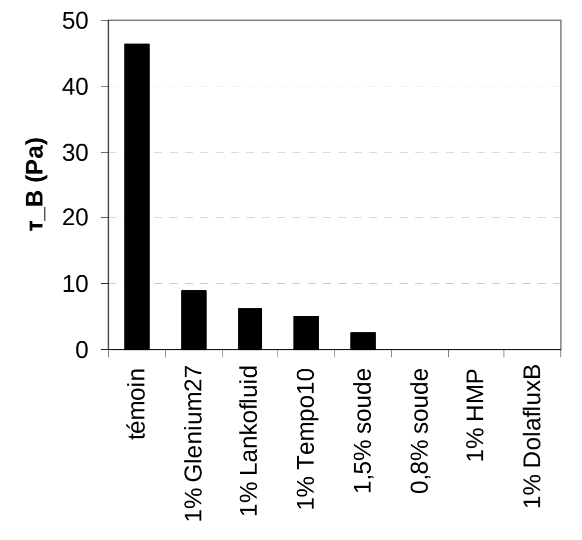


Figure 21 Contrainte seuil de la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

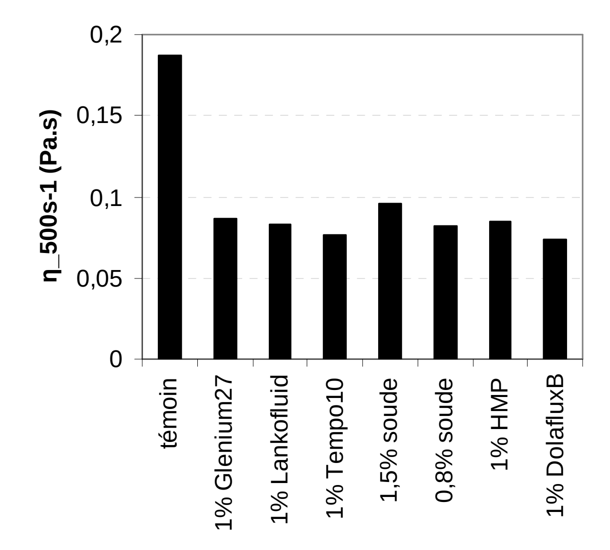


Figure 22 Viscosité apparente de la suspension SD_TP25 (69% de matière sèche) pour différents ajouts de dispersants et superplastifiants

5 Gélification de bétons d'argile

Ces essais ont été réalisés avec Lucile Couvreur, stagiaire chez Caracol.

5.1 Gélification par modification de la force ionique

5.1.1 *Effet du sel sur la rhéologie et la consistance*

5.1.1.1 *Protocole*

- Effet du sel NaCl pour une suspension dispersée : Préparation de la suspension SD_TP13 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,3g de Darvan7S (soit 0,5% par rapport à la matière sèche), et la quantité de NaCl souhaitée (Tableau 9). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 9

% NaCl	0	0.1	0.5	1	5	10
m NaCl (g)	0	0.06g	0.3g	0.6g	3g	6g

- Effet du sel NaCl pour une suspension non dispersée : Préparation de la suspension SD_TP14 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit la quantité de NaCl souhaitée (Tableau 10). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 10

% NaCl	0	0.1	1	10
m NaCl (g)	0	0.06g	0.6g	6g

- Effet du sel KCl pour une suspension non dispersée : Préparation de la suspension SD_TP15 dans 1 bécher avec 450g TP100 + 300g eau (taux mat sèche 60 % mass.). Agitation pendant 24h sur un mélangeur Heidolph avec une pale téflon. Plusieurs prélèvements de 100g sont effectués dans des béchers de 100mL. Dans chaque prélèvement on introduit 0,3g de Darvan7S (soit 0,5% par rapport à la matière sèche) et la quantité de KCl souhaitée (Tableau 11). Chaque suspension est homogénéisée 5 min par agitation magnétique, puis caractérisée au viscosimètre Kinexus.

Tableau 11

% KCl	0	0.1	0.5	1	5	10
m KCl (g)	0	0.06g	0.3g	0.6g	3g	6g

- Effet du KCl sur l'étalement d'un mortier : Préparation d'un liant pour le mortier M_TP15 : malaxage pendant 15 min de 800g TP100 + 300g eau dans le malaxeur planétaire CONTROLS. La préparation est séparée en 2 : la moitié pour préparer un mortier avec 70% sable – 30% terre, l'autre moitié pour des essais d'étalement sur le liant sans sable.
    - Etalement du liant à 15 coups sur la table à chocs, avec un moule cônique de prise Vicat (diamètres 7cm et 8cm, hauteur 4cm) : sans ajout, puis avec 0.5% Darvan 7S, puis avec 1% KCl, puis 10% KCl. Les ajouts se font successivement dans le même mélange.

- Mortier : dans le malaxeur, on mélange 700g liant + 1187g sable pendant 5 min. Puis on mesure l'étalement à 15 coups avec le moule cônique normalisé (diamètres 7cm – 10cm, hauteur 5cm), sans ajout, puis avec 0.5% de Darvan 7S, puis avec 1% de KCl, puis 10% KCl. Les ajouts se font successivement dans le même mélange.

5.1.1.2 Résultats

La Figure 23 et la Figure 24 présentent l'évoluion de la contrainte seuil et de la viscosité apparente des suspensions de terre, avec ou sans dispersant, en fonction du dosage en sel. **L'ajout de sel se traduit par une augmentation de viscosité dans le cas où la suspension est préalablement dispersée. Si elle n'est pas dispersée initialement, l'effet du sel est peu marqué.**

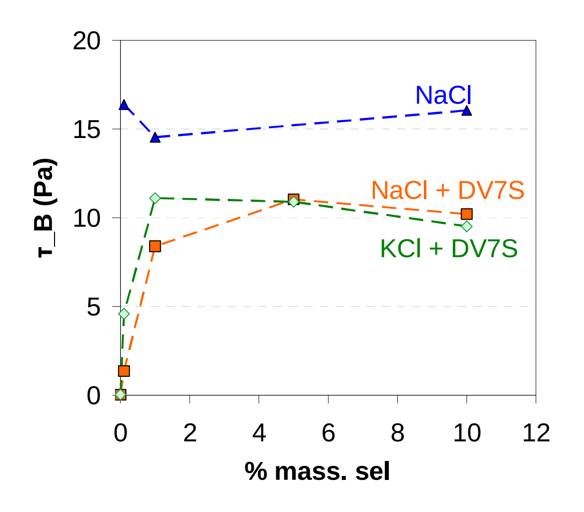


Figure 23 Contrainte seuil des suspensions SD_TP13, SD_TP14 et SD_TP15 en fonction du dosage en sel (NaCl ou KCl)

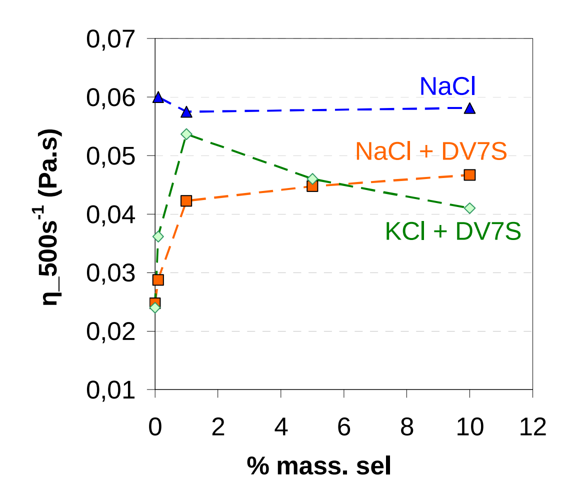


Figure 24 Visocsité apparente des suspensions SD_TP13, SD_TP14 et SD_TP15 en fonction du dosage en sel (NaCl ou KCl)

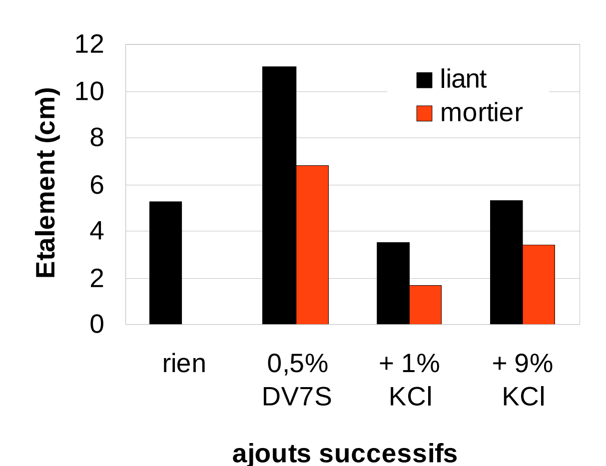


Figure 25 Etalement du mortier M_TP15 et de son liant pour différents ajouts : 0,5% de dispersant, 1% de KCl et 10% KCl.

Avec le KCl il y a un maximum de viscosité autour de 1% de KCl, puis la viscosité diminue. La viscosité maximale atteinte avec le KCl est légèrement supérieure à celle atteinte avec le NaCl, mais on s'attendait à voir une différence de comportement plus marquée avec l'utilisation du KCl par

rapport au NaCl : l'ion K+ en tant qu'ion « brisant » devrait avoir plus de facilité que l'ion « structurant » Na+ à se fixer sur les feuillets d'argile [Anger, 2011]. **Finalement le NaCl donne un résultat plus robuste que le KCl, car moins sensible à la teneur ajoutée au mélange.**

Les mesures d'étalement réalisées sur le liant et sur le mortier M_TP15 sont présentées sur la Figure 25. Elles sont cohérentes avec les mesures rhéologiques précédentes : avec 1% KCl la fluidité su mortier et du liant est fortement diminuée ; si on rajoute encore du KCl, le mortier et le liant se fluidifient de nouveau.

Ces résultats montrent que le sel a une action gélifiante sur les mortiers de terre préalablement dispersés. **Pour pouvoir utiliser cet effet gélifiant dans un béton d'argile coulable, il faut pouvoir décaler la gélification dans le temps**, pour que le béton soit d'abord fluide pendant le coulage, puis qu'il se fige une fois dans le coffrage. Une solution envisagée est celle d'utiliser le temps nécessaire pour que des cristaux de gros sel passent se dissolvent dans le mortier.

5.1.2 Coagulation différée par le temps de dissolution de gros sel

5.1.2.1 Protocole

- <u>Mortier témoin avec du sel fin (dissolution ~immédiate) :</u> Préparation dun liant pour le mortier M_TP18 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. Le mortier est séparé en 2. L'étalement est mesuré à 15 coups sans dispersant, puis avec dispersant, puis avec du sel de cuisine fin (NaCl).

- <u>Mortier avec du gros sel (dissolution plus lente) :</u> Préparation dun liant pour le mortier M_TP19 : 1000g TP100 + 250g eau, malaxage pendant 15 min au malaxeur planétaire CONTROLS. On prélève 723.6g liant (578.9g TP100 + 144.7g eau) auxquels on ajoute 144.7g d'eau et 1350g de sable siliceux EN 196-1. L'étalement est mesuré à 15 coups sans ajout, puis avec dispersant, puis avec 1% (par rapport à la masse de TP100) de gros sel de cuisine tamisé > 1,6mm. La mesure d'étalement est faite immédiatement après l'ajout de gros sel, puis après 15 min de repos dans le moule, puis après un dernier malaxage du mortier pour bien homogénéiser le mélange.

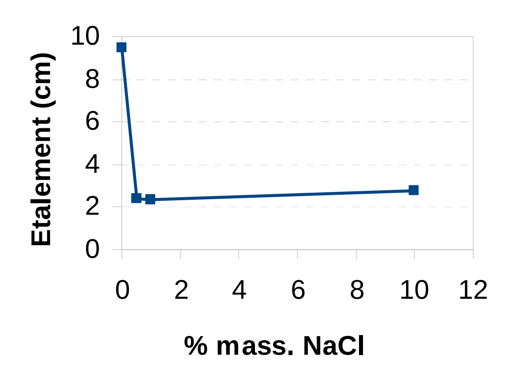


Figure 26 Etalement du mortier M_TP18 en fonction du dosage en sel fin de cuisine.

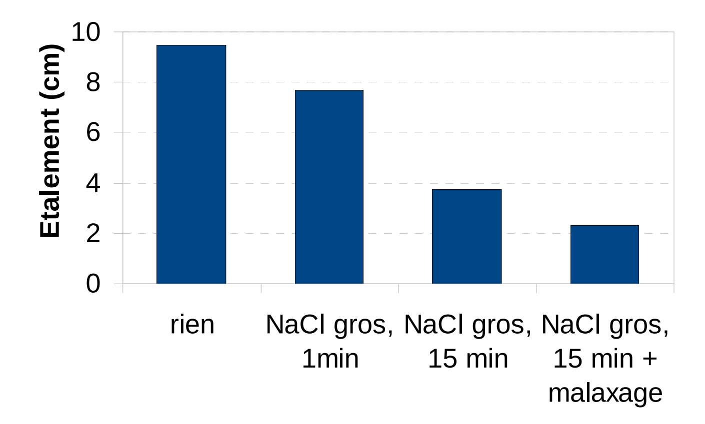


Figure 27 Etalement du mortier M_TP19 contenant 1% de gros sel après 1min puis 15min de repos puis malaxage final pour homogénéisation.

5.1.2.2 Résultats

La Figure 26 montre l'évolution de l'étalement du mortier M_TP18 pour différents dosages de sel fin. **Une faible quantité (0,5% par rapport à la masse de TP100) de sel fin suffit à faire chuter l'étalement**, qui reste ensuite constant avec la quantité de sel.

La Figure 27 montre les valeurs d'étalement mesurées sur le mortier M_TP19. **L'ajout de gros sel fait bien chuter l'étalement du mortier de manière progressive :** il passe de 9,5 à 7,7cm immédiatement après l'ajout de gros sel dans le mortier, puis à 3,7cm après 15 min de repos. Après une dernière homogénéisation du mortier dans le malaxeur, on obtient le même étalement que celui obtenu avec 1% de sel fin pour M_TP18 : 2,3cm.

5.1.3 Durcissement de mortiers par l'action combinée de gros sel et de fibres

Les résultats précédents sont encourageants. Des essais complémentaires ont donc été effectués par l'entreprise Caracol pour évaluer la faisabilité d'un durcissement sans liant hydraulique, provoqué uniquement par l'action combinée de la dissolution de gros sel (→ coagulation des argiles) et de l'absorption d'eau par des fibres de chanvre (→ diminution de la teneur en eau dans le liant argileux + maintien mécanique)

5.1.3.1 Protocole

Des mortiers ont été préparés à partir de terre à pisé non tamisée, de sable 0-4mm et d'un superplastifiant (Tillman). Des mesures d'étalement ont été faites sur le mortier sans ajout, puis sur le mortier mis en place dans le moule cônique par couches successives entre lesquelles ont été saupoudrés du gros sel de cuisine et des fibres de chènevotte. L'étalement a été mesuré sur une planche de bois bakélisée à laquelle on applique 5 chutes de 5cm, immédiatement après le remplissage du moule, puis après environ 20 min de remplissage du moule. Ces essais ont permis de confirmer l'effet différé du sel et des fibres sur la gélification du mortier.

Des cubes de 10 cm ont été fabriqués avec un mortier similaire contenant un superplastifiant (Tillman), à consistance fixe (mortier vibrable) :

- témoin sans sel ni fibres
- avec fibres saupoudrées entre les couches
- avec gros sel et fibres saupoudrés entre les couches

5.1.3.2 Résultats

Les cubes avec fibres et sel ont pu être démoulés au bout de 5 jours alors que les cubes témoin n'étaient pas encore démoulables. Cependant les éprouvettes, bien que démoulables, étaient encore faibles mécaniquement parlant. Il a été conclu **que le gain de cohésion apporté par le sel et les fibres n'est pas suffisant pour qu'un béton d'argile réalisé avec cette technique soit décoffrable après quelques jours.**

5.2 Modification du pH par l'activité bactérienne

La terre naturelle contient des bactéries. Si l'on active leur développement il est possible de modifier le pH de la terre. Pour faciliter le développement bactérien, il faut introduire de l'eau et des nutriments dans la terre.

Nous avons suivi l'évolution du pH et du comportement rhéologique de 3 suspensions de terre à 60% de matière sèche : une suspension témoin, une suspension avec du sucre comme nutriment pour les bactéries déjà présentes, et une suspension avec du glucose (sucre de cuisine) et du yaourt, le yaourt étant utilisé ici comme un apport de bactéries supplémentaires.

5.2.1.1 Protocole

Préparation de 3 suspensions avec mélangeurs Heidolph à pale téflon, vitesse de rotation lente :

- SD_TP16 : 450g TP100 + 300g eau (témoin),
- SD_TP17 : 450g TP100 + 300g eau + 20g sucre,
- SD_TP18 : 450g TP100 + 300g eau + 20g yaourt + 20g sucre.

Suivi du pH, du taux de matière sèche et du comportement rhéologique pendant 12 jours.

5.2.1.2 Résultats

L'évolution du pH des 3 suspensions est présentée sur la Figure 28. Le pH des 2 suspensions contenant du sucre diminue, alors que celui de la suspension témoin reste constant. **Cela montre que le développement bactérien a bien eu lieu pour les 2 suspensions contenant du sucre, et que la terre contenait initialement des bactéries. Le développement bactérien se traduit ici par une acidification.** Pour la suspension SD_TP17 avec sucre seulement, le pH a diminué de 2 points au bout de 12 jours ; pour la suspension SD_TP18 avec sucre et yaourt, le pH a diminué de presque 3 points dans le même temps.

D'après la Figure 29, le taux de matière sèche n'a quasiment pas évolué dans le temps (si l'on tient compte des incertitudes liées au prélèvement), sauf pour la suspension témoin SD_TP16 : la dernière mesure effectuée à 163h montre que la suspension avait perdu de l'eau : le taux de matière sèche est passé de 59,3%, moyenne des 4 premières mesures, à 61,5% au bout de 163h. La dernière caractérisation rhéologique effectuée sur cette suspension témoin est donc influencée par ce taux de matière sèche significativement plus élevé, ce qui se traduit par une surestimation de la contrainte seuil et de la viscosité apparente.

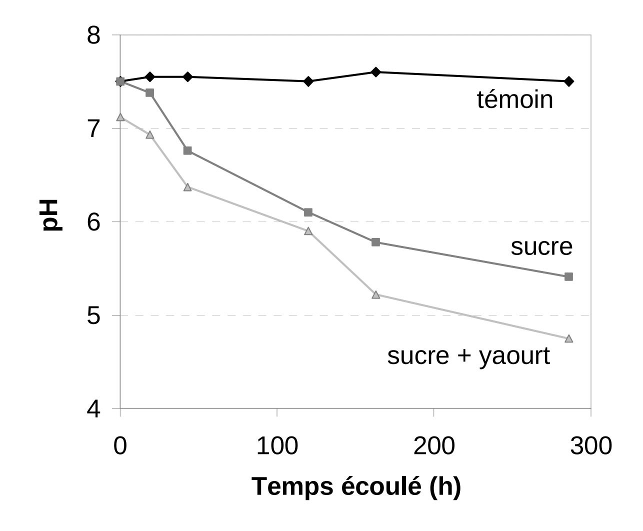


Figure 28 Evolution du pH en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

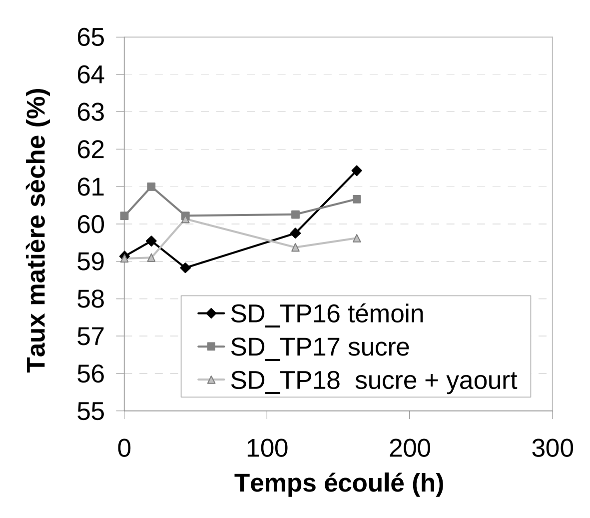


Figure 29 Evolution du taux de matière sèche en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

La Figure 30 montre que l'acidification due au développement bactérien conduit à une diminution de la contrainte seuil, par rapport à la suspension témoin. D'après la Figure 31, la viscosité apparente est moins clairement affectée pendant les premiers jours, mais l'écart se creuse après 120h entre les suspensions SD_TP17 (sucre) et SD_TP18 (sucre + yaourt), cette dernière ayant une viscosité nettement plus faible.

Ces résultats montrent qu'il n'y a donc pas de gélification, mais plutôt une fluidification des suspensions, ce qui est cohérent avec la cartographie pH – NaCl pour la terre à pisé, présentée dans la thèse de Romain Anger : il y a peu d'écart de consistance entre le pH 7 et le pH 5, sans ajout de sel [Anger, 2011]. Une modification de pH plus importante pourrait être obtenue avec plus de sucre, et si cette acidification se produit à partir d'un pH initial de 9, on devrait observer une gélification de la suspension.

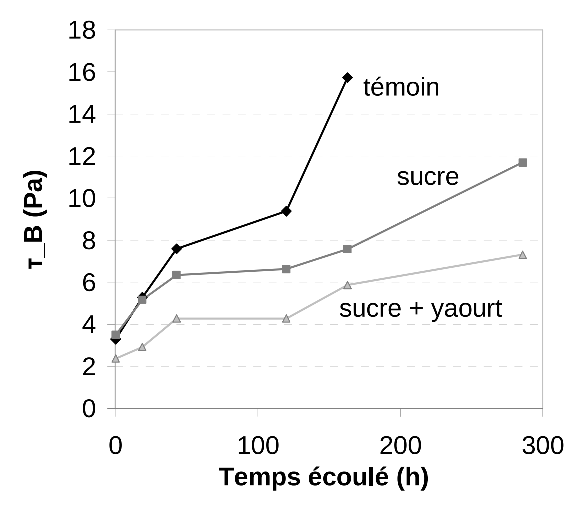


Figure 30 Evolution de la contrainte seuil en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18

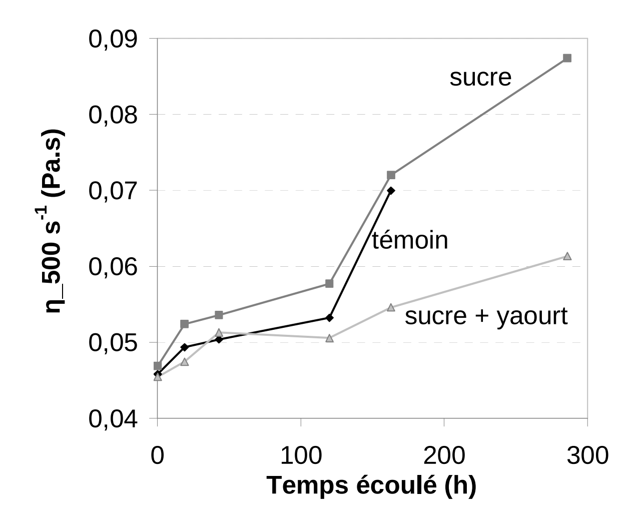


Figure 31 Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps pour SD_TP16, SD_TP17 et SD_TP18.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence que des bactéries sont déjà bien présentes dans la terre et qu'il suffit de leur apporter du glucose pour activer leur développement. En se développant, ces bactéries provoquent une acidification. **Dans le cas de la terre à pisé utilisée à pH naturel, le décalage de pH obtenu ne permet pas d'obtenir une gélification de la terre**.

6 Formulation de bétons d’argile coulables

Un objectif du projet C2D2 est de réaliser des démonstrations de coulage de bétons d’argile pendant le festival Grains d’Isère 2012, en utilisant les connaissances acquises lors des recherches menées dans les laboratoires de l’INSA de Lyon et de l’ENTPE. Il a été choisi de couler une dalle de 3 m² sur 5 cm d’épaisseur, et un bloc de 40x40x60cm armé par une « geogrid », qui pourra être caractérisé en compression une fois sec et comparé à des blocs de pisé armé et non armé. Le principal enjeu : formuler des bétons coulables qui ne fissurent pas au séchage.

6.1 Comment minimiser le risque de fissuration ?

Le risque de fissuration dépend de nombreux paramètres. La fissuration se produit lorsque les contraintes internes dans le matériau sont supérieures à la résistance en traction du matériau. Or ces contraintes et cette résistance se développent au cours du séchage, avec des cinétiques différentes.

La résistance augmente au fur et à mesure que la teneur en eau dans le béton d’argile diminue, jusqu’à se stabiliser quand le séchage est terminé et que la teneur en eau reste constante. Cette évolution est tracée en bleu en fonction du temps sur la Figure 32.

Les contraintes internes résultent principalement des déformations hydriques (liées au phénomène de retrait) empêchées (c’est le fait de bloquer les déformations qui génère des contraintes internes). Elles sont représentées en noir sur la Figure 32. Elles augmentent jusqu’à devenir égales à la résistance en traction, ce qui engendre l’apparition d’une ou plusieurs fissures qui relâchent les contraintes. Puis le retrait continue, les contraintes augmentent de nouveau, et de nouvelles fissures apparaissent quand ces contraintes deviennent trop importantes. Et ainsi de suite, jusqu’à ce que les contraintes se stabilisent à une valeur inférieure à la résistance en traction finale du matériau.

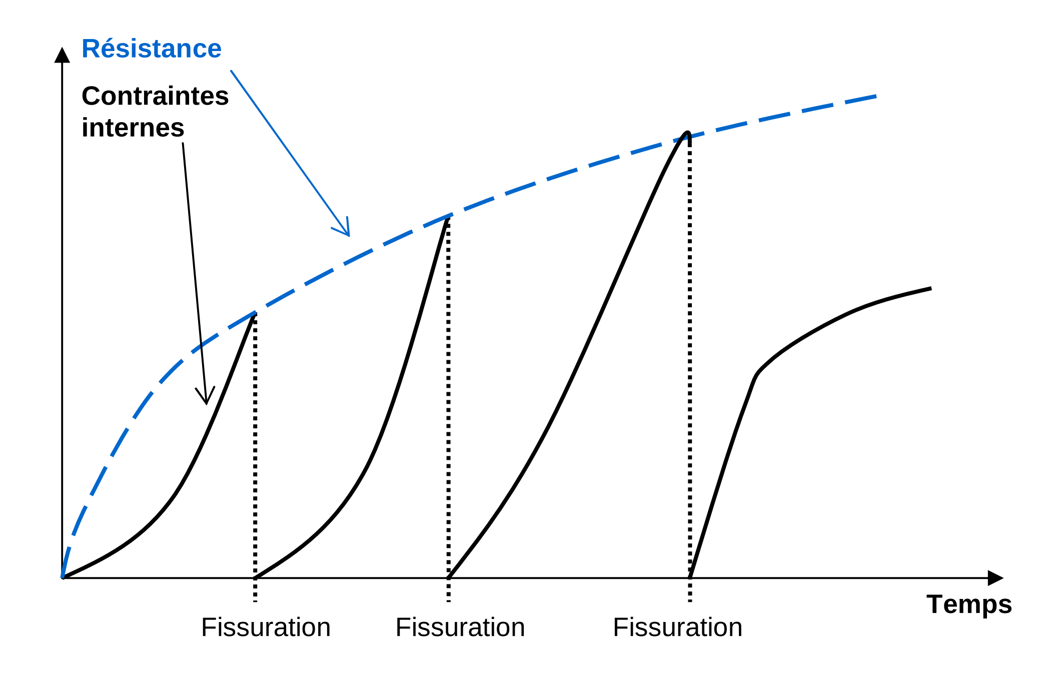


Figure 32 Schéma décrivant le processus de fissuration au cours du séchage.

L’amplitude du retrait du matériau dépend de ses constituants, de sa microstructure et de la teneur en eau à la mise en oeuvre :

- plus la teneur en argiles est importante, plus le retrait et la résistance sont élevés ;

- plus la teneur en eau à la mise en oeuvre est élevée, plus l'amplitude de retrait est grande ;
- plus le squelette granulaire est compact, plus le retrait est faible ;
- la présence de fibres limite le retrait.

Les déformations de retrait peuvent être empêchées par plusieurs phénomènes :
- les surfaces en contact avec le coffrage ou le support sont soumises à un frottement qui empêche le retrait libre du matériau ;
- la teneur en eau diminue plus vite au niveau des surfaces de séchage qu'au coeur de la structure, ce qui se traduit par un gradient de déformations dans le matériau : le retrait plus important à proximité des surfaces de séchage est limité par le fait que le coeur se rétracte plus lentement ;
- la structure peut avoir des formes géométriques complexes qui génèrent des concentrations de contraintes à des points singuliers.

Le travail effectué ici sur la formulation de bétons d'argile vise à trouver un compromis intéressant entre un retrait intrinsèque le plus faible possible et une résistance en traction suffisante pour éviter la fissuration. Les différents leviers utilisés sont listés dans le Tableau 12.

Tableau 12

Objectifs	**Leviers**
Résistance en traction élevée	Teneur en argiles plutôt élevée Argiles bien dispersées à la mise en oeuvre
Retrait intrinsèque faible	Demande en eau à la mise en oeuvre faible Teneur en argiles plutôt faible Squelette granulaire à la fois compact et « coulable » ~~Ajout de fibres végétales~~
Restreintes minimales	Frottements dans le coffrage minimisés Forme de la structure simple ~~Vitesse de séchage lente contrôlée~~

6.2 Dalle non stabilisée

Pour la réalisation d'une dalle de 3 m², le béton d'argile doit être suffisamment liquide pour se mettre en place seul dans le coffrage et doit pouvoir résister à la fissuration. La stabilisation par un liant hydraulique n'est pas nécessaire : le durcissment pourra être obtenu par séchage.

6.2.1 Essais préliminaires

Différentes formulations ont été testées en laboratoire avec les mêmes matériaux que ceux qui seront utilisés pendant le festival Grains d'Isère pour le coulage de la dalle. Les comparaisons entre les formulations se font sur la demande en eau pour la mise en oeuvre à consistance fixe, et sur l'observation de la fissuration d'éprouvettes de 50cm.

6.2.1.1 Protocole

Constituants :
- Terre à pisé 0-10mm
- Filler calcaire des Carrières du Boulonnais, ou filler siliceux Millisil E6
- Sable roulé 0-4mm de la carrière d'Artas
- Gravier roulé 4-11,2mm de la carrière d'Artas
- Dispersant : hexamétaphosphate de sodium (HMP), Darvan7S (D7S) ou DolafluxB ; dosage : 0,1% par rapport à la masse totale de matières sèches (soit 0,3 à 0,5% de la masse de fines).

- Fabrication de 5kg de béton dans un malaxeur planétaire à béton Euromatest Sintco. Consistance fixe : la teneur en eau est ajustée de manière à obtenir un étalement de 20,0 ± 0,5 cm au démoulage du cône (diamètres 7cm - 10cm, hauteur 5cm) sur un plan de travail recouvert d'un film plastique.
- Mesure de la teneur en eau à la mise en oeuvre par perte de masse à 105℃ de prélèvements de béton frais.
- Coulage d'éprouvettes pour visualiser la fissuration, dans des moules fabriqués à partir de tubes PVC de 10cm de diamètre, 50cm de long, coupés dans la longueur. Après 1 jour, ces éprouvettes sont placées dans une étuve ventilée à 50℃ pour accélérer le séchage. On observe la fissuration au bout de quelques jours, quand la masse est stabilisée. Certaines éprouvettes présentent de grosses fissures ouvertes (☹), d'autres des microfissures bien réparties et peu visibles (☺).

6.2.1.2 *Résultats*

Tout d'abord plusieurs formulations avec les mêmes constituants mais utilisés dans des proportions variables ont été comparées (B_TP1 à 4). Les formulations sont recensées dans le Tableau 13, qui donne également les teneurs en eau à la mise en oeuvre et une appréciation de la résistance à la fissuration de chaque béton (symbolisée par des smileys, d'après les observations des éprouvettes de retrait). Les éprouvettes après fissuration ont été photographiées sur la Figure 34.

Les courbes de distribution granulométriques correspondant sont représentées sur la Figure 33. Sur cette figure sont également représentées les deux courbes théoriques correspondant à la formule d'Andreasen, pour des valeurs respectives de l'exposant q de 0,2 et 0,5 : Cumulative Percent Finer Than D = $(D/D_{max})^q$. Ces deux courbes définissent un fuseau pour des empilements compacts, l'optimum de compacité se trouvant théoriquement à q = 0,35. La distribution de B_TP2 se rapproche plutôt de q = 0,27, celle du B_TP1 de q = 0,37.

Tableau 13 Formules des bétons B_TP1 à B_TP4 (mêmes constituants) : influence de la granulométrie.

Formulation	**B_TP1**	**B_TP2**	**B_TP3**	**B_TP4**
Filler	calcaire	calcaire	calcaire	calcaire
Dispersant	HMP	HMP	HMP	HMP
% TP10 =	34	20	25	25
% filler =	0	20	10	15
% sable =	35	35	40	35
% gravier =	31	25	25	25
% eau =	**14,9**	**13,5**	**13,0**	**13,7**
Fissures	☺	☹	☺	☹

Le béton B_TP1 est celui qui contient le plus d'argiles en proportion : la fraction granulométrique de taille inférieure à 100µm (les « fines ») est apportée uniquement par la terre à pisé. C'est sans doute ce qui explique que ce béton a la demande en eau la plus élevée (14,9%). Le béton B_TP3 contient autant de fines, mais une partie de ces fines est apportée par le filler calcaire, donc la teneur en argiles est plus faible. Cela se traduit par une baisse de la demande en eau (13%), et de la cohésion même si celle-ci n'a pas été caractérisée. Dans ces deux cas, la résistance à la fissuration est bonne : on n'observe que des fissures peu ouvertes et bien réparties dans l'éprouvette.

Le béton B_TP2 a une proportion de fines supérieure aux deux bétons précédents, avec encore moins d'argile que dans le B_TP3 (donc une cohésion plus faible). La demande en eau est

légèrement supérieure à celle du B_TP3. On observe des fissures ouvertes qui peuvent s'expliquer par un manque de cohésion.

Le béton B_TP4 a une proportion de fines élevée, avec autant d'argiles que dans le B_TP3 et moins de sable. La demande en eau est légèrement supérieure à celle du B_TP3. On observe des fissures ouvertes qui peuvent s'expliquer d'une part par la demande en eau légèrement plus élevée que pour le B_TP3, et d'autre part par un squelette granulaire plus sujet au retrait car plus espacé (plus de fines).

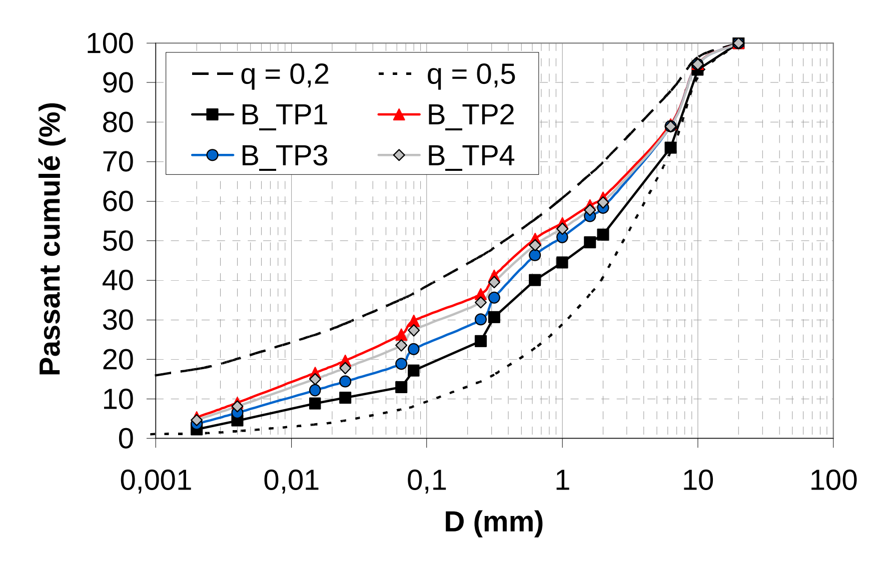


Figure 33 Distributions granulométriques des bétons B_TP1 à B_TP4.

Le Tableau 14 donne les formules des bétons B_TP5 à 7 pour lesquels un des constituants a été modifié : le filler ou le dispersant.

Il est intéressant de comparer le B_TP7 avec le B_TP3 : seul le dispersant a changé (DolafluxB au lieu de HMP), et pourtant la demande en eau est significativement plus faible : 10,9% au lieu de 13,0%. Il est à noter que pour ce béton B_TP7, l'étalement mesuré était même supérieur à celui visé : 21,1cm au lieu de 20cm. Donc avec 2,1% d'eau en moins, le B_TP7 est encore plus fluide que le B_TP3. Le DolafluxB est donc plus efficace que le HMP, ce qui confirme le résultat obtenu en rhéologie (paragraphe 4.3.1.2) de manière plus exacerbée. On observe qu'une croûte foncée s'est formée au niveau de la surface de séchage de l'éprouvette de retrait B_TP7, ce qui n'était pas le cas avec les autres bétons. Cette croûte est probablement formée de particules très fines qui sont remontées à la surface de l'éprouvette, leur migration étant facilitée par la grande fluidité du béton.

Tableau 14 Influence du choix du dispersant : bétons B_TP5 et B_TP7.

Formulation	**B_TP3**	**B_TP7**	**B_TP4**	**B_TP6**	**B_TP5**
Filler	calcaire	calcaire	calcaire	siliceux	calcaire
Dispersant	HMP	DolafluxB	HMP	HMP	D7S
% TP =	25	25	25	25	25
% filler =	10	10	15	15	15
% sable =	40	40	35	35	35
% gravier =	25	25	25	25	25
% eau =	**13,0**	**10,9**	**13,7**	**13,3**	**13,2**
Fissures	☺	☺	☹	☺	☹

Le B_TP5 a la même formule que le B_TP4, à l'exception du dispersant : le HMP a été remplacé par le Darvan7S. La demande en eau du B_TP5 est un peu plus faible, mais l'éprouvette de retrait B_TP5 est encore plus fissurée que celle de B_TP4. Ce résultat est étonnant.

On peut également comparer le B_TP4 avec le B_TP6, dans lequel on a remplacé le filler calcaire par un filler siliceux. La demande en eau du B_TP6 est légèrement inférieure à celle du B_TP4 et égale à celle du B_TP5, et la fissuration est peu visible et bien répartie.

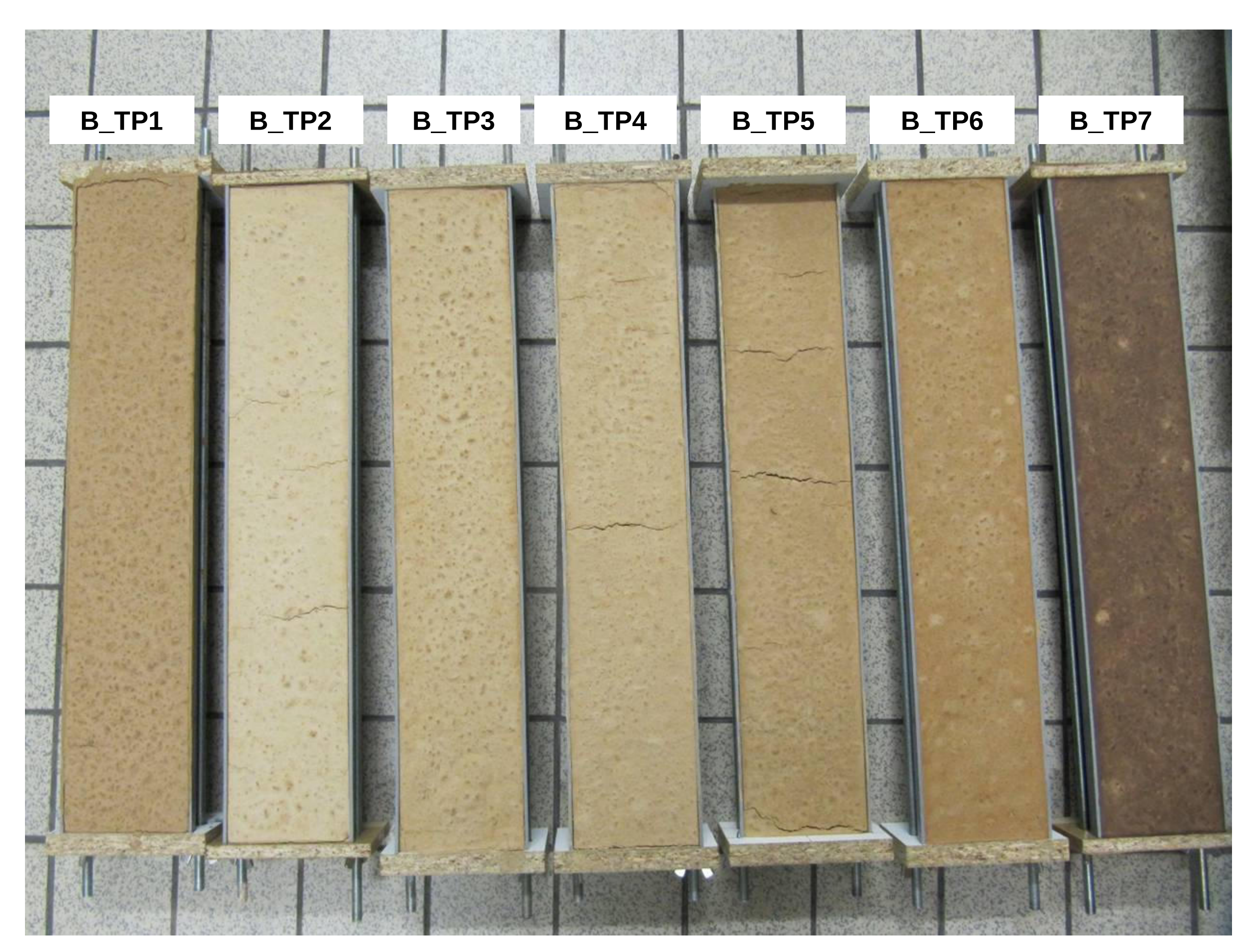


Figure 34 Photo des différentes éprouvettes de retrait après fissuration.

6.2.2 Coulage de dalles

Une première dalle de 1m² et 5 cm d'épaisseur a été coulée avec du DolafluxB, car nous avions encore peu de recul sur l'utilisation de ce dispersant. Nous voulions voir s'il était possible d'éviter la formation d'une croûte en surface en diminuant la teneur en eau. Il a été observé par le passé que la formation d'une telle croûte pouvait empêcher le séchage complet de la dalle et donc poser des problèmes importants pour la structure. La formule (notée BGA_TP4) choisie pour cette dalle de 1m² est donnée dans le Tableau 15. Les différents constituants ont été malaxés dans une bétonnière. La consistance du béton était suffisamment liquide pour qu'il se mette en place dans le coffrage avec un minimum d'intervention à la raclette.

La demande en eau du mélange est supérieure à celle mesurée en laboratoire sur le B_TP7 : 13,4% au lieu de 10,9%. Cela peut être dû à plusieurs choses :

- l'étalement atteint pour BGA_TP4 est de 25,0cm, alors qu'il était de 21,1cm pour B_TP7 ; la teneur en eau des matières premières avait été sous-estimée et nous avons ajouté trop d'eau par rapport à la cible de consistance recherchée,

- la teneur en gravier a été diminuée au profit de la teneur en sable pour le BGA_TP4,
- le matériel et le protocole de préparation sont différents, il est possible que la dispersion ait été moins complète aux Grands Ateliers que pour les bétons préparés à MATEIS, du fait d'un malaxage moins efficace.

Après 3 jours de séchage, on observe une croûte à la surface de la petite dalle et des fissures apparaissent.

Nous avons choisi d'utiliser le HMP comme dispersant pour la dalle de 3 m² et 5 cm d'épaisseur pour éviter le croûtage (il n'a pas été observé lors de nos essais préliminaires avec le dosage choisi), et de diminuer l'étalement visé pour limiter la teneur en eau et le risque de fissuration. La consistance du béton de la dalle de 3 m² (noté BGA_TP7) sera donc entre celle d'un béton vibrable et celle d'un béton autonivelant. Pour optimiser la dispersion des argiles et casser les mottes de terre, il a été choisi de pré-malaxer la terre à pisé, le filler, le dispersant et l'eau dans un seau avec un mélangeur portatif (Figure 35), jusqu'à obtenir une boue la plus lisse et homogène possible. Puis elle a été malaxée avec le sable et le gravier dans la bétonnière. Le mélange a été coulé dans le coffrage en 2 couches car il a fallu préparer 2 bétonnières de 150kg de matière sèche pour remplir le coffrage. L'étalement mesuré pour la première bétonnière est de 14,5cm, et pour la deuxième bétonnière de 17cm. La mise en place du matériau a été aidée avec une raclette (Figure 36).

La teneur en eau à la mise en oeuvre du BGA_TP7 est de 10,1%, ce qui est assez remarquable au regard de ces éléments de comparaison :
- la terre à pisé brute 0-10mm livrée par Akterre a une teneur en eau de 15% et forme des mottes très collantes ; on est loin d'une consistance coulable ;
- les murets en pisé (consistance seulement humide) réalisés par Caracol au laboratoire LGCIE (INSA) ont une teneur en eau de l'ordre de 8%.

Avec une teneur en eau limitée, nous avons donc réussi à formuler un béton d'argile coulable.

Tableau 15 Formules des deux dalles coulées aux Grands Ateliers

Formulation	BGA_TP4 (dalle 1m²)	BGA_TP7 (dalle 3m²)
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	DolafluxB	HMP
% TP10 =	25	25
% filler =	10	10
% sable =	45	40
% gravier =	20	25
Etalement =	25cm	14,5cm 17cm
% eau =	**13,4**	**10,1**



Figure 35 Pré-malaxage pour bien disperser les mottes de terre.

Le séchage des dalles a été plutôt rapide du fait des courants d'air. Pour la grande dalle, une première fissure est apparue en quelques heures de séchage au grand air. Le coeur de la dalle était encore bien humide et mou, alors que la surface semblait beaucoup plus sèche. Ce gradient de teneur en eau a sans doute favorisé l'apparition des fissures. Après un séchage complet, de nombreuses fissures sont apparues.

La formulation et les conditions de séchage sont donc à revoir pour minimiser le risque de fissuration. Pour mieux cerner l'impact des différents leviers de formulation, il serait intéressant de compléter les essais préliminaires par :

- des essais de cohésion (type essai du huit) ou du fendage en traction pour évaluer la résistance en traction du matériau,
- des mesures de retrait avec une adhérence nulle au moule utilisé, pour quantifier la déformation hydrique pendant le séchage.

L'ajout de fibres végétales dans le mélange permettrait de réduire le retrait, mais d'un autre côté conduirait à une demande en eau plus importante. Il y a sans doute un compromis à trouver pour que ces fibres réduisent tout de même efficacement le risque de fissuration.



Figure 36 Photo prise pendant le coulage de la dalle de 3 m².

6.3 Bloc armé stabilisé au ciment

Un bloc de 40cm x 40cm x 60cm avec des armatures en geogrid a également été coulé pendant le festival Grains d'Isère, dans le cadre du stage de Sophie Claude à CRAterre. Le cahier des charges était un peu différent de celui de la dalle :

- possibilité de passer une aiguille vibrante à travers les mailles de la geogrid pour aider la mise en place du béton,
- nécessité d'utiliser un stabilisant pour que le bloc durcisse dans son coffrage.

Il a été choisi de stabiliser le béton avec du ciment 52,5 VICAT CEMI.

6.3.1 Essais préliminaires

Deux bétons d'argile stabilisés au ciment ont été préparés à MATEIS dans le malaxeur Euromatest Sintco, de la même manière que pour les essais préliminaires réalisés pour la dalle. Le superplastifiant choisi était le Tempo10 de Sika. Les formules sont données dans le Tableau 16.

Pour un dosage de 0,2% de superplastifiant par rapport à la masse totale de matières sèches, la demande en eau est énorme par rapport à celles des bétons non stabilisés : avec une teneur en eau de plus de 20% à la mise en oeuvre, l'étalement est seulement de 17 cm au lieu de 20 cm ! Le béton frais a une consistance assez différente du fait de l'ajout de ciment : lors de la mesure d'étalement, le matériau s'affaisse d'un seul coup au démoulage puis ne s'étale plus, alors que pour les mélanges sans ciment, l'étalement se faisait petit à petit et l'on attendait quelques minutes qu'il soit terminé avant de faire la mesure. Il s'est avéré par la suite que le dosage en superplastifiant était bien trop faible et que la dispersion des particules fines n'était pas complète. Cela s'explique sans doute par le fait que les charges de surface des particules de ciment sont beaucoup plus importantes que celles des argiles : **il faut donc beaucoup (environ 10 fois) plus de produit dispersant pour fluidifier un béton d'argile stabilisé au ciment qu'un béton d'argile non stabilisé.**

Tableau 16 Formules des bétons B_TP8 et B_TP9.

Formulation	**B_TP8**	**B_TP9**
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	Tempo10 (0,2%)	Tempo10 (0,2%)
% TP10 =	25	25
% filler =	10	7
% ciment =	5	3
% sable =	45	45
% gravier =	15	20
% eau =	**22,2**	**21,5**
Etalement =	**17,1cm**	**16,8cm**

Quelques essais complémentaires très simples ont été faits pour comparer l'efficacité de quelques superplastifiants et dispersants sur un mélange terre – filler – ciment, et pour vérifier que ces produits n'ont pas d'effet sur la prise du ciment.

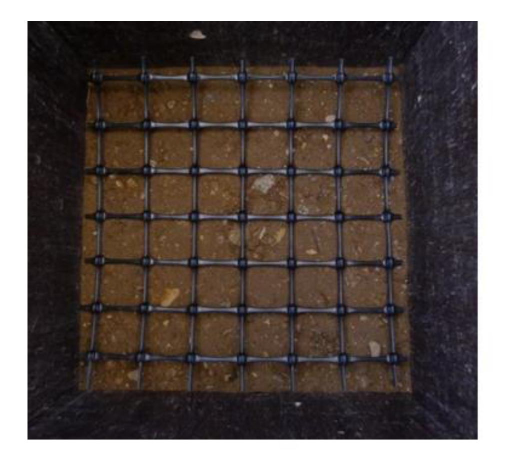
Les mélanges terre – filler – ciment ont été réalisés dans les proportions 4 : 2 : 1 en masse.Pour une même quantité d'eau ajoutée, il a été remarqué que

- les superplastifiants Lankofluid (ParexLanko), Tempo10 (Sika) et Techno7 (Sika) ont un effet fluidifiant plus important que le DolafluxB et le HMP pour un dosage de 1% par rapport aux matières sèches ;
- si l'on augmente encore le dosage jusqu'à 1,7%, la fluidification s'accentue pour les superplastifiants ;
- le Glenium27 semble moins efficace que le Lankofluid et le Techno7 ;
- la prise du ciment est retardée par le HMP mais finit par avoir lieu.

Pour réaliser le bloc armé, il a été choisi d'utiliser le superpplastifiant Tempo10 de Sika, car nous en avions en quantité disponible suffisante et qu'il s'est avéré efficace sur le mélange terre – filler – ciment, à condition d'en introduire une quantité suffisante dans le béton d'argile stabilisé.

6.3.2 Coulage du bloc

L'armature choisie par Sophie Claude est une grille géotextile TENAX 3D Grid XL en polypropylène, décrite sur la Figure 37. L'armature a été préparée en 3D en assemblant des carrés de 40cm de côté espacés de 6cm environ les uns des autres, et un cylindre de géogrille, comme sur la Figure 38. Cette armature a été placée dans le coffrage du bloc.



TENAX 3D Grid XL
Extrusion technique resulting in a polypropylene perforated sheet
Rigidité à 0,5% déformation: 900MPa

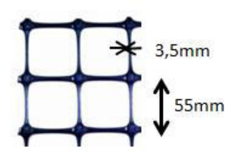


Figure 37 Grille géotextile utilisée pour réaliser l'armature du bloc stabilisé [Claude, 2012].



1. Montage du coffrage
2. Réalisation du système d'armatures 3D composé de géogrilles TENAX 3D Grid XL.
3. Réalisation du mélange : pesée des constituants dans des seaux, malaxage préalable de la terre avec le filler et le dispersant, puis ajout de ciment, sable et gravier dans la bétonnière.
4. Coulage du mélange entre les armatures avec finition à l'aiguille vibrante.
5. Décoffrage après 36h de séchage.

Figure 38 Etapes de la mise en oeuvre du bloc armé stabilisé [Claude, 2012].

Les étapes de mise en oeuvre sont décrites sur la Figure 38. La formule utilisée pour le béton d'argile stabilisé est donnée dans le Tableau 17. Une première tentative de coulage a été faite selon la formule BGA_TP5 (Tableau 17). Mais le dosage en superplastifiant n'était pas suffisant, et le béton s'est avéré difficile à mettre en oeuvre dans le coffrage à travers l'armature. Le lendemain, un deuxième coulage a été réalisé (BGA_TP6), avec un dosage en superplastifiant plus important : 1% par rapport à la masse totale des matières sèches. Cette fois le béton était suffisamment fluide et a pu être vibré à travers les mailles de l'armature avec une aiguille vibrante.

Tableau 17 Formule pour le bloc armé stabilisé

Formulation	**BGA_TP5 (bloc armé)**	**BGA_TP6 (bloc armé)**
Filler	calcaire	calcaire
Dispersant	Tempo10 (0,76%)	Tempo10 (1%)
% TP10 =	20	20
% filler =	10	10
% ciment =	5	5
% sable =	45	45
% gravier =	20	20
Etalement =	?	19cm
% eau =	**12,6**	**?**

Le bloc a été décoffré au bout de 36h. Il a été d'abord conservé sous un plastique de manière à assurer la prise du ciment avant le séchage. **Après 1 mois et demi de séchage, le bloc ne s'est pas fissuré.** Cela peut s'expliquer par plusieurs choses :

- le ciment a permis d'assurer une résistance à la traction suffisante avant le séchage,
- le séchage a été plus lent et donc moins violent que pour les dalles,
- le renfort par des armatures a sans doute participé à améliorer la résistance à la fissuration.

Le bloc a été caractérisé en compression au laboratoire LGCIE (INSA), sous une presse manuelle, après 1 mois et demi de séchage, dans un état encore humide à coeur. **La résistance était de 8 MPa environ**, ce qui est remarquable par rapport à la résistance du pisé qui peut atteindre jusqu'à 3 MPa pour les densités les plus élevées. On peut s'attendre à ce que la résistance du même matériau une fois complètement sec soit encore plus importante.

6.4 Conclusions

Nous avons réussi en peu de temps à mettre au point des bétons d'argile coulables avec des teneurs en eau relativement faibles : de l'ordre de 10%. Ce résultat a été obtenu grâce à un travail sur la granulométrie et sur la dispersion des argiles.

Dans le cas du béton d'argile stabilisé au ciment, le dosage en dispersant ou superplastifiant est environ 10 fois plus élevé que dans le cas d'un béton d'argile non stabilisé. Cela s'explique sans doute par la très grande charge de surface des particules de ciment, en comparaison avec celle des argiles.

Le HMP retarde la prise du ciment mais ne l'inhibe pas, s'il n'est pas surdosé.

Si le béton est trop fluide, une croûte dure se forme à la surface, due à la remontée des fines au cours du séchage. Cela semble valable quel que soit le dispersant, car dans le passé, ce phénomène a été

observé avec l'utilisation de HMP probablement surdosé. Dans notre cas, nous n'avons pas obtenu de croûte avec le HMP (dosé de manière optimale), mais nous avons subi ce phénomène avec un autre dispersant, le DolafluxB, pour des bétons très fluides.

Le DolafluxB (huminate-silicate) est le dispersant le plus efficace parmi ceux testés ici pour les bétons d'argile non stabilisés, mais nous n'avons pas eu le temps de définir le bon dosage pour éviter la formation d'une croûte.

Le risque de fissuration de ces bétons coulables n'est pas encore maîtrisé. Il faudrait poursuivre le travail de formulation pour atteindre l'objectif initialement visé : couler une dalle qui ne fissure pas au séchage.

7 Références

[Anger, 2011] Anger, R. Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction. Thèse, INSA-Lyon, 2011.

[BAE, 2012] Fontaine, L., Anger, R., Doat, P. Projet Béton d'Argile Environnemental : Rapport d'avancement à mi-parcours. 2012.

[Claude, 2012] Claude, S. Etude du comportement mécanique d'une structure en pisé armé et essais sur la mise en oeuvre. Rapport de PFE, INP Phelma-Grenoble, 2012.

[Pirat, 2012] P-E. Pirat, R. Filloux. Etude de l'effet d'échelle sur le matériau terre.Rapport de Projet d'Initiation à la Recherche et au Développement, INSA-Lyon, 2012.

[VanOlphen, 1963] Van Olphen, H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. John Wiley and Sons, New York, 1963.

ANNEXE 11

Caractérisation mécanique de la terre (INSA)

Activités menées à l'INSA de Lyon
Groupe de travail GT1
Tâches 2 et 3
Caractérisation mécanique
Influence du mode de compaction et effet d'échelle





Pour ces travaux de recherche, la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux s'effectue sur des éprouvettes élaborées en laboratoire, dans des conditions différentes de celles mises en œuvre sur chantier lors de la fabrication d'un élément de structure.
Par ailleurs, les propriétés mécaniques des structures en terre ne sont pas bien connues.
Les objectifs de cette étude sont de comparer les propriétés mécaniques de structures avec celles d'éprouvettes élaborées en chantier ou en laboratoire, afin de s'assurer que les résultats des études ultérieures réalisées en laboratoire seront retrouvés à l'échelle réelle.
Il s'agit dans cette partie :

1. de caractériser la résistance mécanique en compression d'un mur en terre fabriqué sur chantier à partir de tests réalisés sur des éprouvettes prélevées dans le mur, et de comparer les résultats à ceux obtenus sur des éprouvettes élaborées sur chantier avec le même matériau. Les résultats d'éprouvettes provenant de différents chantiers mais élaborées à partir du même matériau seront également comparées. Cette première étude a été réalisée sur un béton de terre stabilisé au ciment ;
2. de comparer les propriétés mécaniques d'un mur en terre à pisé réalisé au laboratoire avec celles d'éprouvettes réalisées parallèlement avec le même matériau ; cette étude, en cours, est réalisée sur un mur en pisé.

1. Etude du mur stabilisé au ciment

Le matériau utilisé pour la fabrication de ce mur en terre stabilisé au ciment contient 28% (en masse) de terre (granulométrie 0-10mm), 69% (en masse) de granulats (granulométrie 0-20mm) et 3% (en masse) de ciment. L'eau de gâchage est ajustée de façon à obtenir un matériau à la rhéologie adaptée (environ 11% en masse).
Le prélèvement d'éprouvettes sur le mur (L=1,00 m ; l=0,50 m ; h=0,80 m, fabriqué en deux couches et vibré à l'aiguille) s'est révélé être assez délicat, les éprouvettes ont été découpées à la tronçonneuse thermique à lame diamantée. 8 éprouvettes prismatiques (environ 15x15x35cm^3) ont ainsi été prélevées, 5 dans la partie supérieure et 3 dans la partie inférieure (fig 1). Une rectification la plus légère possible (à la scie circulaire) a toutefois été nécessaire pour obtenir des éprouvettes de dimensions régulières, avec des faces parallèles entre elles. Un surfaçage des faces en contact avec les mors a enfin été nécessaire, et un mortier à base de fines argilo-calcaires et de plâtre a été utilisé (fig 2).

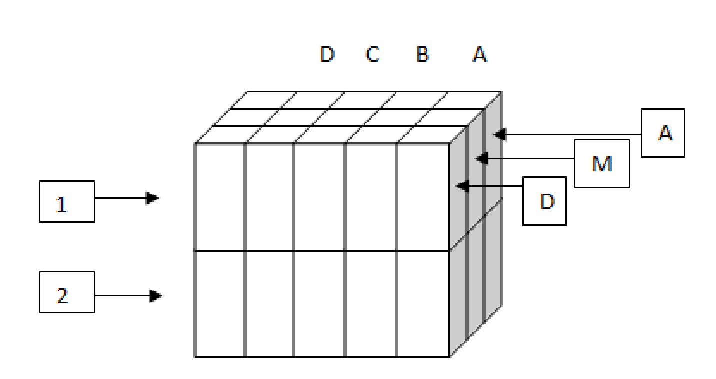


Fig 1 : prélèvement des éprouvettes dans le mur



Fig 2 : surfaçage

Les éprouvettes élaborées sur chantier sont des cylindres de diamètre 16 cm et de hauteur 32 cm, elles proviennent de trois chantiers, mais avec une formulation identique (excepté celles coulées sur le chantier Scardinia, pour lesquels le ciment est un CPA 32,5 alors que pour les autres éprouvettes, il s'agit d'un CPA 52,5.

Que ce soit les éprouvettes prismatiques prélevées dans le mur ou les éprouvettes cylindriques élaborées parallèlement, on peut considérer que leur taille est représentative de la microstructure du matériau, dont le plus gros grain a une dimension maximum de 20mm.

Il n'a pas été possible de coller des jauges d'extensométrie sur les éprouvettes, et même si un capteur LVDT a été installé, nous ne présenterons pas ici de valeur de module, les mesures étant, pour des raisons expérimentales, peu représentatives du comportement du matériau.
Les essais de compression ont été réalisés environ 7 mois après la fabrication du mur et des éprouvettes, qui ont été conservés dans les mêmes conditions (à l'air libre au laboratoire – le mur et les éprouvettes ont été fabriqués sur chantier puis transportés au laboratoire), on peut donc considérer que les éprouvettes et le mur se trouvent dans le même état de séchage.
Les premiers essais ont été effectués sur une machine classique de génie civil, asservie en vitesse de chargement et contrôlée manuellement. Les faibles résistances obtenues nous ont conduits à changer de machine, et finalement la plupart des essais ont été réalisés sur une machine MTS asservie en déplacement (2,5mm/min).

	E	D	C	B	A
A					2,08
M		1,95			1,93
D		2,01			1,72

Fig 3a : résistance en compression (MPa) des éprouvettes de la moitié supérieure du mur

	E	D	C	B	A
A					
M			2,12		
D			2,15		2,56

Fig 3b : résistance en compression (MPa) des éprouvettes de la moitié inférieure du mur

	σ moy (MPa)	σ min (MPa)	σ max (MPa)
Scardinia	0,61	0,44	0,79
Moget	2,00	1,86	2,18
Mur test	1,67	1,49	1,84
Mur	2,07	1,72	2,56

Fig 4 : résistance en compression (MPa) des éprouvettes cylindriques réalisées sur chantier

De ces résultats, nous pouvons déduire les tendances suivantes (fig. 3a et 3b, fig. 4):
- la résistance moyenne des éprouvettes prélevées dans le mur est de 2,07 MPa, avec une assez faible dispersion ; la moitié supérieure présente toutefois des résultats en moyenne légèrement inférieurs à ceux de la moitié inférieure ;
- les résultats obtenus sur les deux éprouvettes cylindriques fabriquées le même jour et sur le même chantier que le mur sont légèrement inférieurs : 1,67 MPa.
- les résultats obtenus sur les cinq éprouvettes cylindriques fabriquées sur le chantier Moget sont comparables à ceux obtenus sur le mur : 2,00 MPa.
- les résultats obtenus sur les quatre éprouvettes du chantier Scardinia sont sensiblement inférieurs (0,61 MPa en moyenne), ce qui peut peut-être s'expliquer par le ciment aux performances plus faibles (CPA 32,5 au lieu de CPA 52,5).

Nous devons toutefois garder à l'esprit que :
- le mode de prélèvement des éprouvettes au sein du mur peut conduire à des endommagements de celles-ci
- le nombre d'éprouvettes cylindriques testées est faible (entre 2 et 5 par chantier).

La densité des différents échantillons a été mesurée, elle varie entre 1,90 et 2,05, mais il n'apparaît pas de corrélation évidente entre la densité et la résistance en compression des échantillons.

2. Etude de la terre à pisé

Deux murs en terre à pisé ont été réalisés au laboratoire, ainsi que des éprouvettes.
Le matériau utilisé contient 50% (en volume) de terre à pisé, 30% (en volume) de graviers (granulométrie 4-11mm) et 20% (en volume) de sable (granulométrie 0-4mm). L'eau de gâchage est ajustée de façon à obtenir un matériau à la rhéologie adaptée (en moyenne 7,9%).
Les murs ont les dimensions suivantes (figure 5) : L=1,00 m ; l=0,30 m ; h=1,00 m. Ils sont fabriqués en plusieurs couches successives (de hauteur non tassée 20 cm) tassées au fouloir pneumatique.
Parallèlement, des éprouvettes cylindriques de différentes dimensions ont été fabriquées :
Les éprouvettes les plus petites sont compactées manuellement à l'aide d'un cylindre métallique, tandis que les deux autres séries sont compactées à l'aide d'un fouloir pneumatique. La durée de compactage a toutefois été plus courte pour les éprouvettes 16-32 que pour les éprouvettes 11-22. Toutes les éprouvettes ont été fabriquées en 6 couches successives d'égale hauteur. Notons que les éprouvettes les plus petites ont des dimensions limites par rapport à la taille du plus gros grain (diamètre 5cm pour un plus gros grain de 11mm).
Les différentes tailles d'éprouvettes permettent d'avoir des cinétiques de séchage différentes.
La mesure de la densité « sèche » mesurée par différence de masse avant et après passage à l'étuve à 105°C donne des résultats assez différents selon la dimension des éprouvettes. Cela peut s'expliquer par des différences de mise en œuvre des éprouvettes (fouloir pneumatique ou tassage manuel, durée de compactage).
Diamètre 5cm / hauteur 11cm : densité moyenne = 2,08 (compactage manuel)
Diamètre 11cm / hauteur 22cm : densité moyenne = 2,33 (fouloir pneumatique)
Diamètre 16cm / hauteur 32cm : densité moyenne = 2,15 (fouloir pneumatique, durée de compactage plus courte que pour les 11-22).

Afin d'étudier la cinétique de séchage du mur (épaisseur 30cm), des éprouvettes 16-32 ont été emmaillotées de cellophane, en laissant libres les extrémités. La figure 6 compare les cinétiques de séchage des éprouvettes 16-32 libres et emmaillotées.
On constate que les éprouvettes conservées librement ont une cinétique de séchage beaucoup plus rapide (courbe rouge 3D) que celles pour lesquelles on empêche le séchage sur la périphérie. On peut considérer qu'elles sont stabilisées au bout d'une vingtaine de jours. Si l'on extrapole les deux courbes jusqu'à leur point de croisement, on peut trouver le temps nécessaire pour la stabilisation des éprouvettes, et donc des murs : on obtient environ 80 jours. Les murs ayant été fabriqués le 24 avril 2012, on peut supposer qu'ils seront stabilisés vers la fin juillet 2012.



Fig 5 : murs en pisé

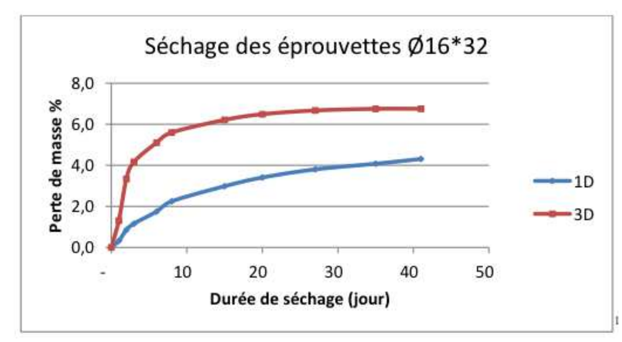


Fig 6 : cinétique de séchage des éprouvettes 16-32. 1D = éprouvettes emmaillotées
3D = éprouvettes libres

Les éprouvettes cylindriques de différentes tailles ont été testées en compression à différentes dates, donc pour des durées de séchage différentes. La teneur en eau a été mesurée par différence de masse avant et après passage à l'étuve à 105°C. La résistance en compression en fonction de la teneur en eau est représentée sur la figure 7. Il existe une bonne corrélation entre ces deux mesures, qui peut être représentée par une loi puissance : plus la teneur en eau est élevée, plus la résistance en compression est faible, tenant vers une asymptote à environ 0,5 MPa pour une teneur en eau supérieure à 7%. A contrario, plus la teneur en eau est faible et plus la résistance en compression est élevée, avec une asymptote verticale pour une teneur en eau proche de 0. Les plus petites éprouvettes présentent tout à fait logiquement la teneur en eau la plus faible, et donc la résistance en compression la plus élevée.

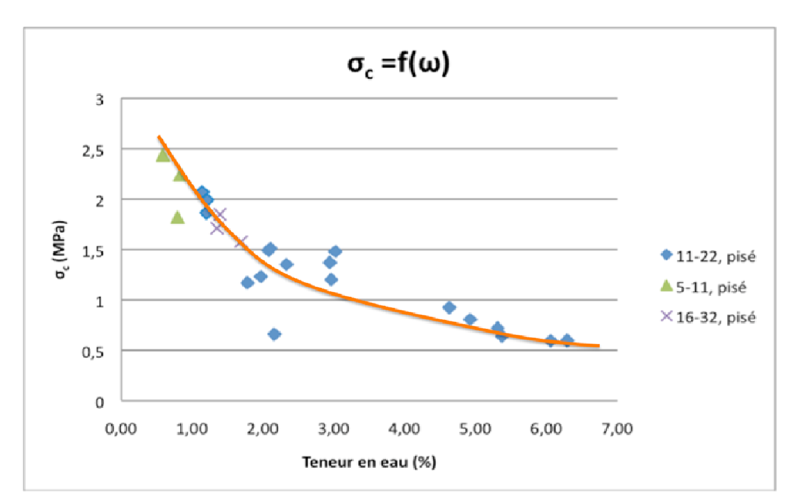


Fig 7 : Résistance en compression en fonction de la teneur en eau des éprouvettes en pisé

Les premières mesures de module par fréquence de résonance donnent une valeur d'environ 3 GPa.
La résistance à la traction (mesurée par fendage) est de l'ordre de 0,2 MPa.

Lorsque la teneur en eau des murs sera stabilisée, ceux ci seront testés mécaniquement. Différentes sollicitations sont envisagées à ce stade : une compression répartie, une compression locale, voire un couplage compression-cisaillement. La technique de mesure des déformations est à l'étude. Le comportement des murs sera modélisé avec les caractéristiques des matériaux obtenues avec les éprouvettes cylindriques, et nous comparerons avec les résultats des essais.

ANNEXE 12

Rapport d'activités menées à MATEIS (INSA)

Activités menées au laboratoire MATEIS - INSA de Lyon
Groupe de travail GT2 - innovation
Tâche 5 - Dispersion et coagulation des boues d'argile



1 Dispersion des argiles : bibliographie

2 Techniques expérimentales et matériaux

2.1 Matériaux
2.2 Caractérisations physiques
2.3 Etudes préliminaires

3 Etude de la dispersion

3.1 Effet de la fraction volumique
3.2 Effet du pH
3.3 Influence d'un dispersant

4 Etude de la coagulation par modification de pH

4.1 Kaolinites
4.2 Fines Argilo-Calcaires (FAC)
4.3 Terre à pisé (TP)

5 Bilan

Tâche 5 - Dispersion et coagulation des boues d'argile

Une des idées fortes du projet est de pouvoir adapter le matériau "terre" aux techniques constructives actuelles. En effet, contrairement aux démarches de R&D courantes, nous pensons qu'il est préférable d'adapter le matériau aux pratiques actuelles plutôt que de chercher à faire évoluer ces dernières, ce qui serait peu réaliste au regard des investissements matériels et humains que cela impliquerait. Pour conserver les techniques et outils courants de la construction, il faut donc rendre possible une transition liquide-solide dans les bétons de terre, analogue à celle exploitée dans la technologie des bétons de ciments. Celui-ci est repris schématiquement dans la figure ci-dessous.

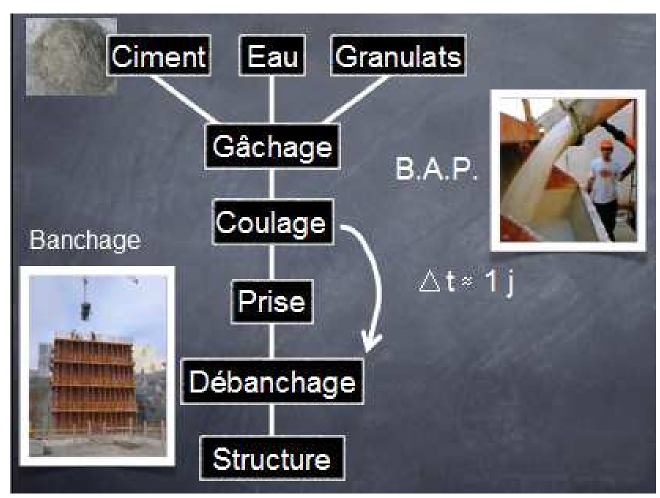


Schéma de fabrication traditionnelle d'une structure en béton de ciment

Le point fort est la mise en forme par coulage dans des banches et débanchage sous 24 h grâce au durcissement induit par la prise hydraulique. Des techniques similaires ont d'ores et déjà été développées et utilisées avec la terre, mais en ajoutant entre 3 et 5% de ciment pour la prise. Cette technique diminue beaucoup l'intérêt écologique du matériau terre (bien que conservant l'intérêt d'un matériau pouvant être en partie extrait sur place).
L'idée de cette partie du projet est donc de conserver cette fabrication par coulage et de remplacer la prise hydraulique par un moyen de coaguler ou gélifier cette boue, selon le schéma présenté dans la figure suivante.

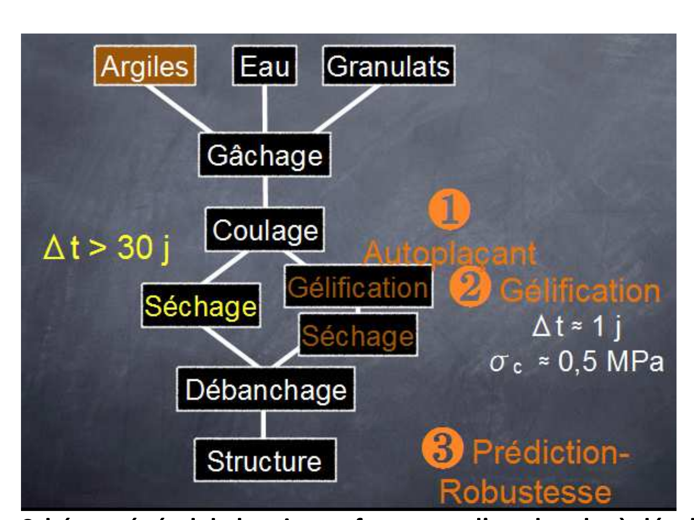


Schéma général de la mise en forme que l'on cherche à développer

L'adaptation directe de la technique sans agent de « prise » nécessiterait une période très longue de séchage, de plus de 30 jours, inenvisageable dans la pratique de chantier. Nous cherchons un moyen pour remplacer ce processus par une étape de gélification de la dispersion. Idéalement, cette gélification/coagulation doit être sur une durée du même ordre de grandeur que la prise des ciments, i.e. débanchage au bout d'une journée. Des calculs simples tenant compte de la masse volumique du mélange terre-eau montrent que typiquement pour un mur de 1 m de haut, la contrainte de cisaillement minimale à atteindre est de 0,5 MPa.

Pour atteindre ces objectifs, diverses stratégies sont mises en œuvre. Nous avons commencé par étudier celle qui nous semblait la plus simple, à savoir le décalage de pH, éventuellement différé par l'ajout de bactéries. Pour mener à bien cette étude, nous avons commencé par analyser le plus finement possible les conditions de dispersions de nos suspensions.

1 Dispersion des argiles : bibliographie

Cette partie, correspondant au *jalon 6*, a été réalisée dans le cadre d'une partie de la thèse de doctorat de Romain Anger, intitulée « approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction » et soutenue le 20 décembre 2011 à l'INSA de Lyon.

2 Techniques expérimentales et matériaux

Pour donner le contexte et les finalités de l'étude des boues d'argiles, nous avons représenté le schéma général de l'étude sur la figure suivante.

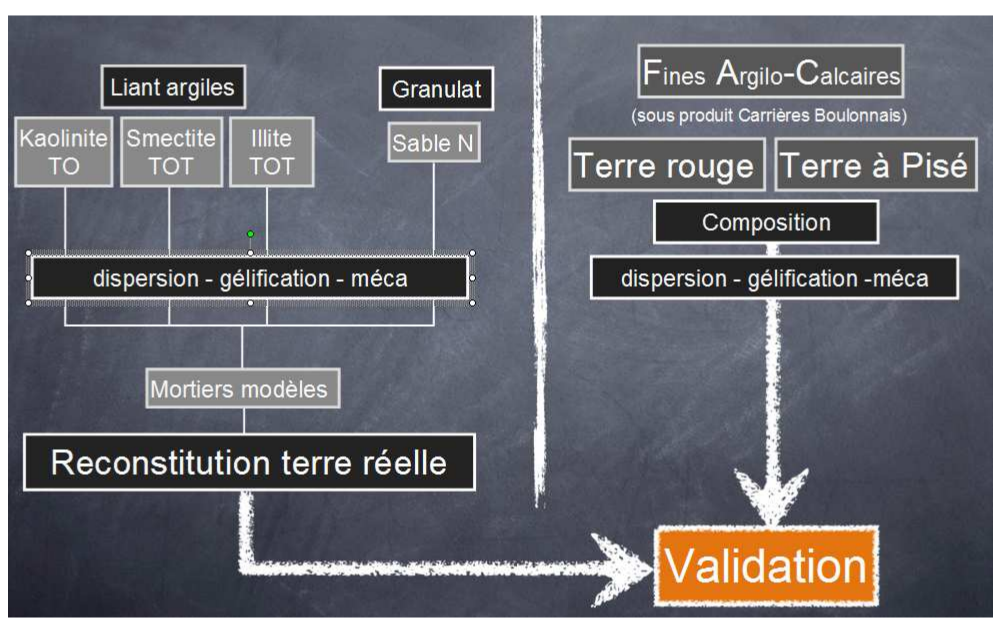


Schéma représentant les 2 approches complémentaires de notre étude : d'une part, une terre modèle reconstituée à partir d'argile et de granulats et d'autre part, une terre réelle

L'idée est de mener deux approches parallèles, à savoir la comparaison du comportement d'une terre « modèle » à celle de terres réelles. La terre « modèle » est reconstituée à partir d'un mélange d'une argile, sélectionnée parmi une kaolinite, une smectite et une illite, et de granulats, constitués de sable normalisé. L'idée de cette terre « modèle » est de réaliser un matériau plus simple pour faciliter la compréhension des phénomènes scientifiques. Les idées et les résultats sont validés à partir des mesures sur les terres réelles, constituées de Fines Argilo-Calcaires (FAC) des Carrières du Boulonnais, de terre rouge ou de terre à pisé. Les mêmes études de dispersion/gélification ont donc été menées sur les deux systèmes.

Les deux terres ont été tamisées à 100µm et on a ajouté soit du sable normalisé pour réaliser les études de dispersions au laboratoire, soit des granulats plus gros pour les essais à l'échelle 1 (murs).

2.1 Matériaux

Trois argiles pures de propriétés différentes, et que l'on retrouve régulièrement dans la terre à pisé ont été sélectionnées au départ de cette étude :

- Kaolinite : Alsi H (ou BS3) et BS4 d'AGS
- Illite : I77 d'ARVEL
- Smectite : GB453 (smectite sodique) et FVO (smectite calcique) de Bentofrance

En parallèle, trois terres naturelles ont été sélectionnées pour le projet :
- Terre à pisé du Dauphiné (référencée **TP** dans la suite de ce rapport)
- Terre rouge de Royans fournies par *AKTERRE,* (référencée **TR** dans la suite de ce rapport)
- Fines argilocalcaires (AC0100) fournies par *Carrières du Boulonnais* (référencée **FAC** dans la suite du rapport)

Les caractérisations chimiques et physicochimiques de ces différents matériaux ont été analysées par le *CTMNC*.

2.2 Caractérisations physiques

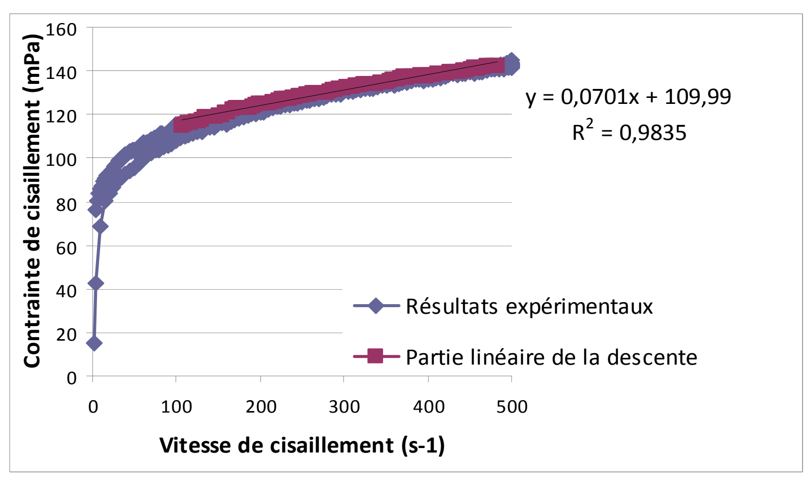
Dans cette partie, nous présentons les méthodologies mises au point pour la caractérisation de la dispersion des matériaux.

2.2.1 Rhéologie

La rhéologie est bien évidemment une propriété fondamentale pour l'étude, car elle est à la base de l'un des objectifs visés par l'ensemble des travaux, à savoir développer une mise en œuvre par coulage.
La rhéologie caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler et est basée sur la notion de viscosité. Plusieurs définitions de la viscosité existent, mais la plus simple est la définition newtonienne qui relie la contrainte de cisaillement τ à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ à l'aide de la viscosité η.

$$\tau = \eta\dot{\gamma}$$

L'unité de η est le Pascal.seconde (Pa.s). Hormis le cas simple des fluides newtoniens (comme certaines huiles sous certaines conditions) pour lesquels la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, la plupart des fluides présentent des comportements plus complexes. Une caractérisation correcte de la viscosité et donc du comportement rhéologique nécessite de balayer une plage large de vitesses de cisaillement afin d'obtenir un rhéogramme complet. Les suspensions de poudre dans un liquide sont des exemples de fluides complexes dont le comportement est fortement lié à l'état de dispersion, au taux de matière sèche et à la vitesse de sollicitation. L'analyse du comportement rhéologique est donc importante d'une part pour l'utilisation finale (coulage, par exemple), mais également pour l'analyse des mécanismes physicochimiques de la dispersion. Typiquement, les rhéogrammes obtenus sur nos dispersions présentent l'allure suivante.



Exemple typique d'un rhéogramme d'une dispersion d'argile, avec modélisation par un modèle de Bingham

Nous avons donc décidé de les assimiler à un modèle de Bingham, représentation la plus simple d'un fluide à seuil, appelé « plastique idéal » :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}.\dot{\gamma}$$

avec τ_0 la contrainte seuil et η_{pl} la viscosité plastique.
En toute rigueur, l'approximation est discutable, mais permet d'obtenir simplement deux paramètres pour caractériser le comportement. En outre, pour les applications visées de prise ou de gel, la notion de seuil

d'écoulement plastique est très intéressante. La figure ci-dessus illustre sur un exemple comment les paramètres sont obtenus sur une courbe réelle.

Nous avons également dans certains cas utilisé la notion de viscosité apparente :

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma}$$

qui seulement dans le cas d'un fluide newtonien est égale à la viscosité. Elle donne une mesure proche du besoin pratique de la mise en forme sur le terrain.

Deux rhéomètres différents ont été utilisés : le viscotester VT500/501 et le Malvern Kinexus.
Le premier, Viscotester VT500/501 est assez simple d'utilisation. Pour les suspensions que nous mesurons, nous avons 3 géométries à notre disposition. Tous étant des cylindres coaxiaux, l'unique différence était la taille de l'entrefer variant de 0,96 à 5,8 mm. L'appareil permet des mesures de viscosité de 7 mPas à 100 Pas pour des taux de cisaillement allant de 2 à 1000 s^{-1}. Cependant, toutes ces combinaisons de valeurs ne sont pas disponibles, il est par exemple impossible de mesurer une viscosité de 1 Pas à plus de 200s^{-1}.
Le second, Malvern Kinexus, est un appareil plus récent permettant une plus large gamme de mesures. Il possède une plus grande variété de géométries, il est possible d'effectuer des mesures plan/plan ou cône/plan ou cylindres coaxiaux. De plus, comme il est thermostaté, pratiquement toutes les mesures ont donc été réalisées à 25°C.

2.2.2 pH

Le pH contrôle les ions dans la dispersion et donc les charges à la surface des particules. De faibles variations de pH entraînent de grandes variations de propriétés rhéologiques, comme la viscosité ou la stabilité des suspensions. Il est donc essentiel de le contrôler précisément. Il a été mesuré quelques minutes avant les essais rhéologiques. Pour cela, nous avons utilisé deux modèles de pH-mètre : le VWR pH100 et le Mettler Toledo FE20/EL20. Suivant la fluidité de la suspension, la mesure n'a pas toujours été évidente, parfois la mesure est longue à se stabiliser.

2.3 Etudes préliminaires

Avant de définir les protocoles de mesures, différents essais préliminaires portant sur l'importance de la qualité de l'eau, du stockage des éprouvettes, du temps de malaxage, du lavage des fines sur les essais mécaniques ont été réalisés.

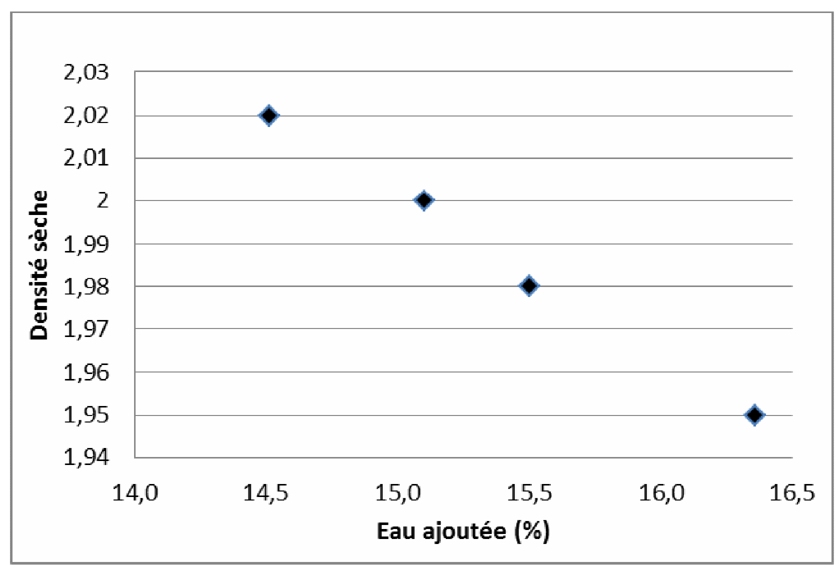
2.3.1 Qualité de l'eau

La préparation des mélanges, suspensions ou pâtes pour mortier, est réalisée avec de l'eau permutée pour éviter les variations de composition, surtout ionique, qui pourrait influencer la consistance des mélanges.
Les premiers essais de mise en œuvre ont montré de fortes variations de quantités d'eau pour atteindre une même consistance (voir tableau ci-dessous) avec des mélanges identiques (matières premières, proportions) réalisés à des dates différentes. Ces variations ont été fortement réduites en utilisant de l'eau permutée « fraîche », i.e. utilisée dans la journée de sa fabrication.

	mise en œuvre		Nb	densité sèche	
	w (%)	dist. du jour	éprouvette	moy.	*écar type*
TP1	**14,5**	non	4	**2,02**	*0,02*
TP2	**16,4**	non	4	**1,95**	*0,01*
TP4	**15,1**	oui	4	**2,00**	*0,01*
TP7	**15,5**	oui	3	**1,98**	*0,01*

Eau ajoutée à la mise en œuvre de mortier TP (70/30)

Une qualité d'eau de gâchage non maîtrisée conduit à des variations de quantité d'eau ajoutée. Cela se traduit sur le mélange final par une variation de densité sèche des éprouvettes. La densité, illustrée par le graphe ci-dessous, diminue avec l'augmentation de la quantité d'eau à la mise en œuvre : plus la quantité d'eau est élevée plus la densité est faible, en raison des vides ou porosités laissée par le départ d'eau libre au séchage.



Densité sèche en fonction de l'eau ajoutée à la mise en œuvre de mortier TP (70/30)

Deux raisons principales peuvent expliquer ces variations de quantité d'eau. D'une part, la qualité de l'eau distillée évolue fortement dans les premières heures après filtrage car elle se carbonate au contact de l'air, donc son pH évolue et elle devient plus basique. D'autre part, la technique de mesure de la consistance des mélanges, avec la table à choc, est une mesure peu précise et peut être en dessous du niveau de répétabilité recherché.

2.3.2 Stockage des éprouvettes

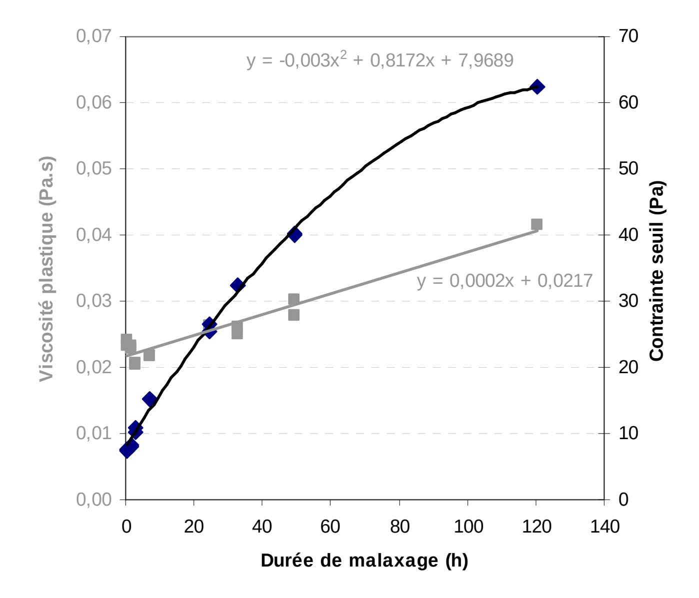
La terre est un matériau hygroscopique, et plus particulièrement les argiles qu'elle contient. L'humidité peut fortement influencer les propriétés des matériaux, au-delà de la phase de séchage, d'où l'importance de contrôler ce paramètre. Le stockage des éprouvettes à 20°C et 50 % HR a pour but de stabiliser les matériaux dans un état hydrique stable et reproductible avant les essais de caractérisation.
Les mesures présentées dans le tableau ci-dessous regroupent des éprouvettes stockées dans des conditions différentes avant les essais. Les 4 séries de mortier TP montrent des teneurs en eau différentes, ce qui peut influencer les performances mécaniques.

	Stockage		Nb	teneur eau
	HR (%)	Nb jour	éprouvette	résid (%)
TP1	**?**	9	4	**0,64**
TP2	**?**	9	4	**0,56**
TP4	**50%**	35	4	**0,66**
TP7	**50%**	35	3	**0,77**

Teneur en eau résiduelle pour différentes séries d'éprouvettes

2.3.3 Influence du temps de malaxage

Une suspension de terre à pisé 0-100µm a été préparée avec de l'eau permutée et testée en rhéologie à différentes échéances.



Influence du temps de malaxage sur la viscosité et le seuil d'écoulement pour une suspension de terre à pisé

Les paramètres rhéologiques, viscosité et seuil, sont fortement influencés par le temps de malaxage. Les particules les plus fines, en particulier les argiles, s'hydratent avec un certain délai de temps et certaines particules peuvent gonfler ou gélifier, d'où une forte influence sur la viscosité. La durée de malaxage est donc également un paramètre important à contrôler.

2.3.4 Influence du lavage des fines

Les matières premières, terres et argiles, sont d'origines différentes, naturelles ou de procédés industriels, ce qui peut amener à des sels dissous et impuretés de nature et concentration variées. Les sels dissous et impuretés peuvent modifier la force ionique et affecter la dispersion des particules les plus fines comme leur floculation.
Le lavage des fractions les plus fines peut être une solution pour limiter ces perturbations. Wang, (2006) effectue plusieurs lavages d'une kaolinite brute dans un large excès d'eau permutée avec un temps de repos d'un à trois jours avant de siphonner le surnageant et mesurer sa conductivité électrique (voir tab ci-dessous).

Lavage n°	Conductivité électrique (µs/cm)	Concentration en NaCl équivalente (mol/L, $\times 10^{-3}$)
0	650	7.11
1	506	5.54
2	429	4.69
3	329	3.60
4	253	2.77
5	162	1.77
6	119	1.30
7	100	1.09

Note : Total des solides dissous (en mg/L) = 640 × conductivité électrique (en dS/m), proposé par [Rhoades1996]. Concentration équivalente en NaCl = (total des solides dissous)/ masse molaire de NaCl).
Conductivité électrique et concentration équivalente en NaCl pour une kaolinite après plusieurs lavages (Wang, 2006).

Nous verrons un peu plus loin dans ce rapport que nous avons dû laver certaines argiles, pour mettre en évidence une variation de pH et donc de viscosité. Dans ce cas, l'opération consistait à mettre en suspension très diluée l'argile, attendre la sédimentation (environ un jour) puis retirer l'eau au-dessus des argiles sédimentées. L'opération est répétée 3 ou 4 fois de suite. Enfin l'argile est séchée à l'air libre. Le but était ainsi d'évacuer le maximum d'ions présents en solution.

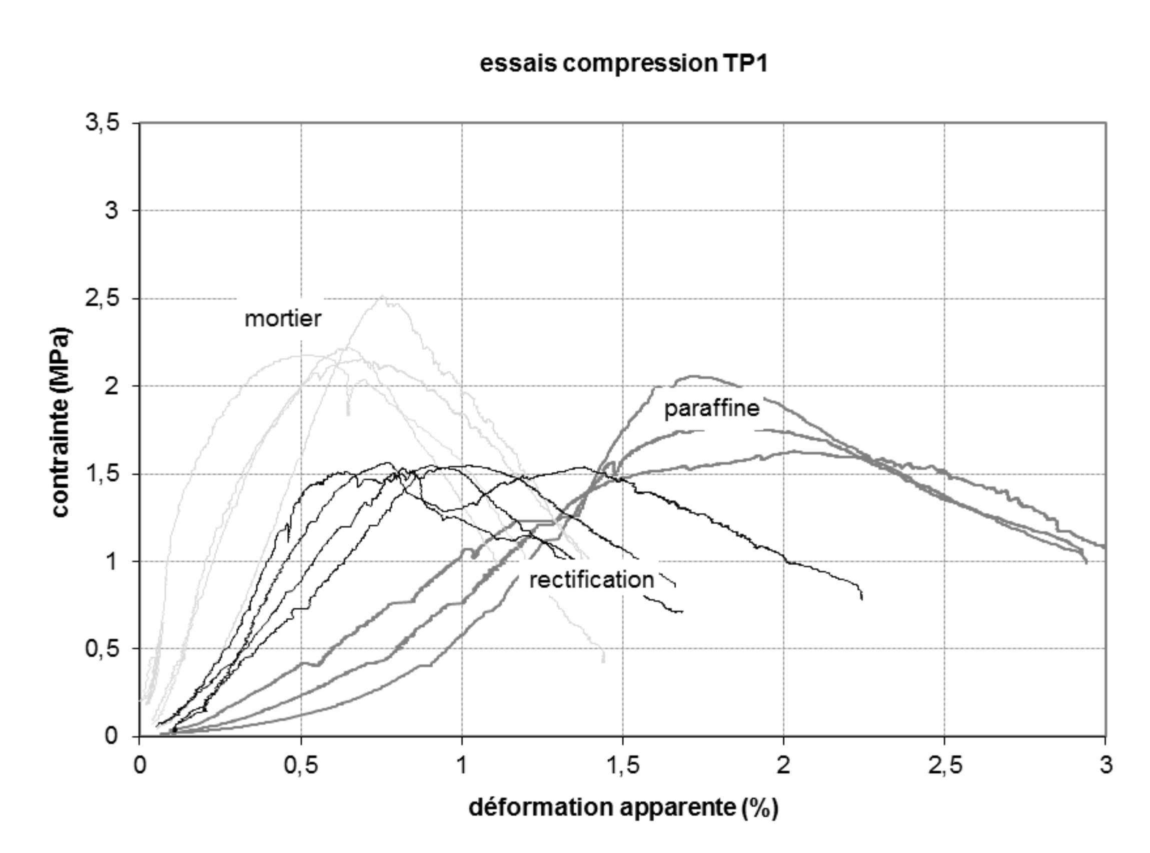
2.3.5 Définition du protocole d'essai mécanique

Dans l'ensemble du projet, nous avons effectué des essais mécaniques sur « petits » échantillons au laboratoire MATEIS, sur plus grosses éprouvettes à l'ENTPE et également sur des modèles de murs de surface de l'ordre du mètre carré, représentant l'échelle 1.
Un certain nombre d'essais préliminaires ont été effectués à MATEIS pour définir une méthodologie fiable et représentative de la performance mécanique des matériaux testés. La littérature recèle de protocoles et de pratiques mais peu de faits précis existent sur le matériau terre. Plusieurs aspects sont à considérer, le traitement ou stockage des éprouvettes avant l'essai mécanique car la terre est un matériau hygroscopique, la technique de surfaçage des éprouvettes et les conditions opératoires pendant l'essai.
En tout premier lieu, il est question d'essais sur des éprouvettes de matériau dense (fraction liante de la terre + sables), ne sont donc pas inclus dans ces essais préliminaires les matériaux avec fibres végétales qui s'apparentent pour certaines proportions à des matériaux isolants.
Les essais sont réalisés sur des éprouvettes cylindriques d'élancement proche de 2 avec un dispositif anti-frettage. Les conséquences du frettage sur la mesure dépendent de l'élancement de l'éprouvette. En effet, le confinement modifie le champ de contraintes dans le matériau au voisinage des surfaces de frottement, mais plus on s'éloigne de ces surfaces, moins le champ de contraintes est affecté. Pour une éprouvette très haute, on peut considérer que la zone médiane voit un champ de contraintes de compression uniaxiale pure. [Moevus2011], [Collet2004], [Fontaine2004] et [Maximilien2005].

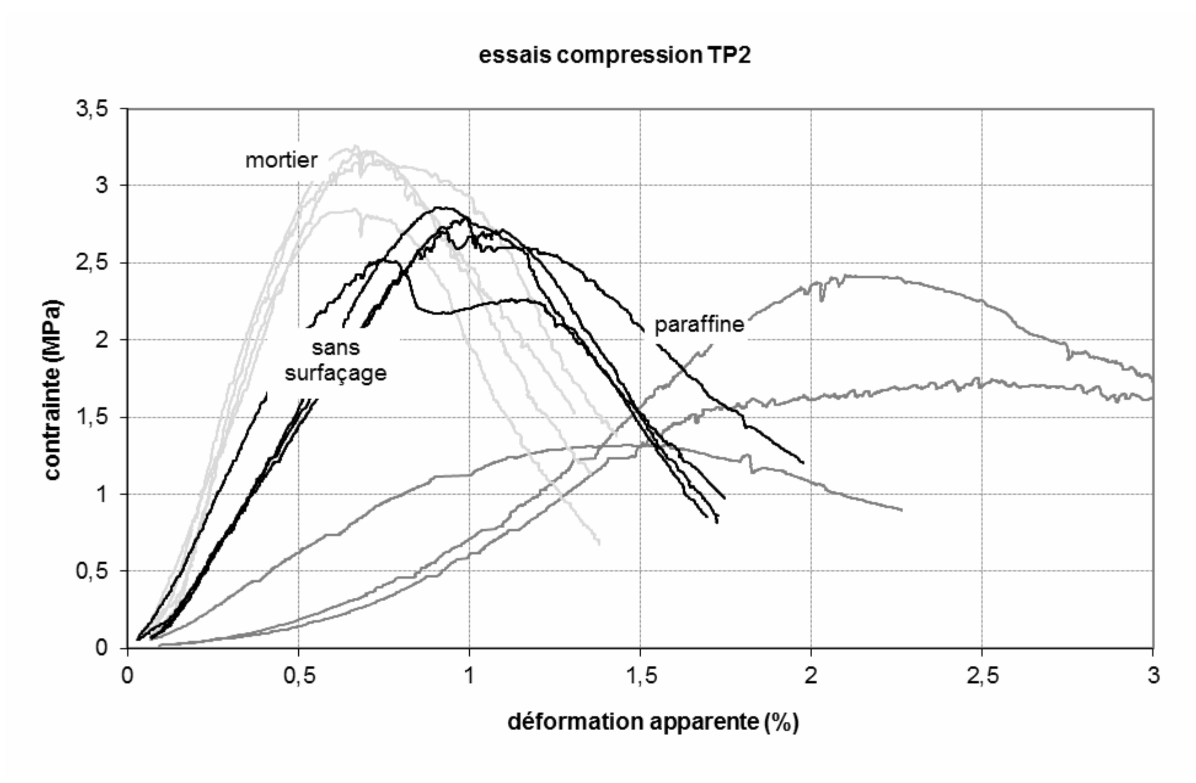
Effet du surfaçage sur les résistances mécaniques

Pour évaluer ce paramètre, deux séries d'éprouvettes ont été testées avec trois techniques de surfaçage différentes et comparées à une éprouvette de référence non surfacée. Les trois techniques de surfaçage sont :
- rectification au papier de verre fin,
- ajout de paraffine,
- ajout d'un mortier fin de terre et plâtre plus un film graissé.

Deux séries d'éprouvettes sont nécessaires en raison du grand nombre d'éprouvettes testées, 22 au total, et du nombre limité de moules existants au moment des essais, 12 au maximum.
La paraffine ou cire à bougie est une technique utilisée par L. Fontaine (2004) lors de travaux précédents sur des éprouvettes de sable et argile de type kaolinite. Les résultats issus de ses travaux montrent une moindre dispersion des valeurs comparées à l'absence de surfaçage. Le dispositif spécial qu'elle a développé pour surfacer est adapté à un format défini d'éprouvettes, de plus la technique reste longue à mettre en place pour un nombre important d'éprouvettes.
Des éprouvettes de mortier TP (70/30), format ∅ 3cm H 5,5cm, sont élaborées en deux mises en œuvre à consistance fixe (étalement 15,5mm après 15 coups table à chocs). Le mélange est mis en œuvre en deux couches densifiées par 20 chocs sur la table à chocs.
Les éprouvettes sont stockées à température ambiante et ambiance non contrôlée pendant plusieurs semaines avant essais mécaniques.
Les graphes présentés ci-dessous correspondent aux mesures du LVDT (Linear Variable Differential Transformer) (voir représentation schématique plus bas) lors des essais en compression simple uniaxiale pilotée en vitesse de déplacement (0,23 mm/min) sur INSTRON 8562



Première série d'essais en compression avec trois techniques de surfaçage différentes



Deuxième série d'essais en compression avec trois techniques de surfaçage différentes

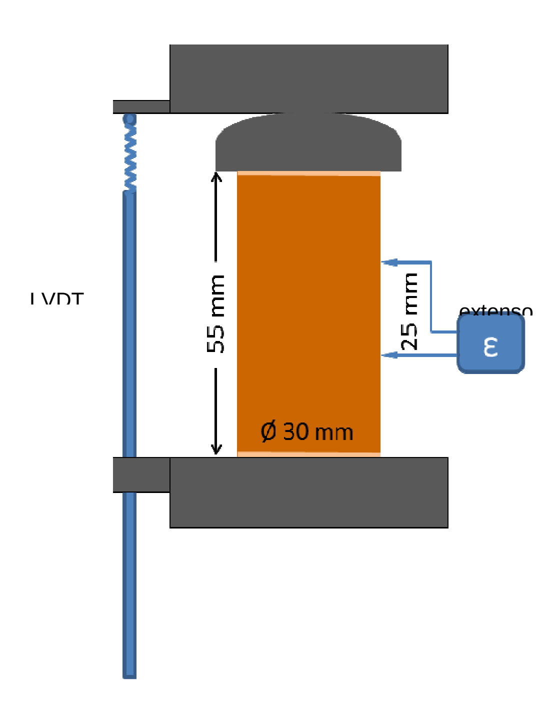
Remarque : la série d'éprouvettes TP1 montre des résultats très faibles et dispersés, surprenants comparés aux résultats obtenus avec la série TP2 et plus tard. Cela est peut être dû à un passage à l'étuve (50°C) prématuré (peu de temps après la mise en œuvre) qui a pu endommager le matériau trop frais.

Les courbes déformation-contrainte obtenues sont peu reproductibles et dépendent de la technique de surfaçage des éprouvettes. Plus l'état de surface est irrégulier ou le matériau de surfaçage inadapté, plus la mise en contact éprouvette-plateau, donc la mise en charge, est longue.
Ces résultats d'essais mécaniques montrent l'influence de la préparation des échantillons avant leur caractérisation. La paraffine modifie les valeurs des résultats tout en augmentant leur dispersion, la rectification endommage les échantillons et semble diminuer leur résistance, l'absence de surfaçage ne permet pas de corriger d'éventuels défauts de mise en œuvre ou séchage.
Au final, l'utilisation d'un mortier fin de terre + plâtre, une technique simple, permet de corriger les défauts de planéité et de parallélisme des échantillons.

Les défauts de surface latérale n'ont pas été corrigés car ils semblent mineurs face aux aspects déjà pris en compte. Ces défauts de surface sont plutôt considérés lors de la réalisation des éprouvettes, donc liés aux détails de mise en œuvre.

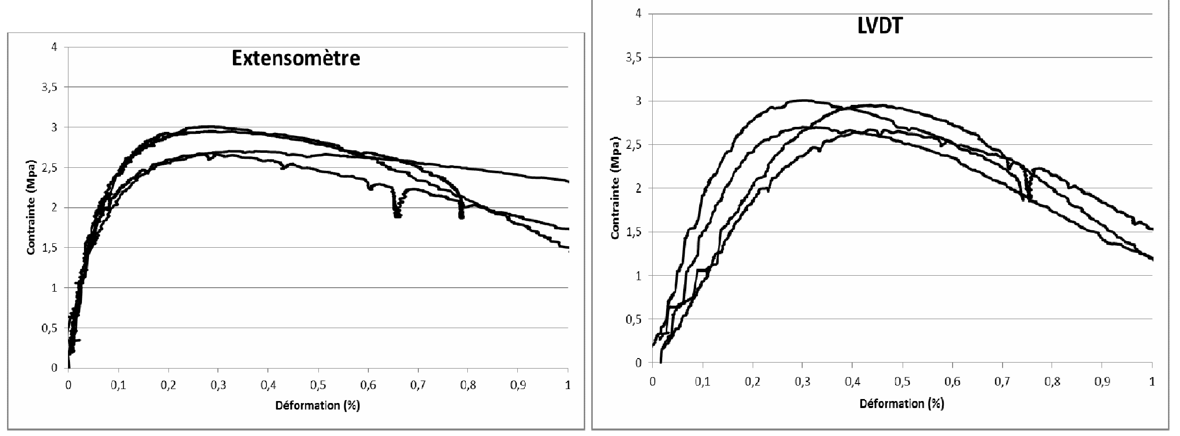
Effet de la méthode de prise de mesure de la déformation sur les résistances mécaniques

Pour la mesure de la déformation lors des essais de compression, nous disposons de deux techniques. D'une part, un LVDT qui mesure l'allongement total de l'éprouvette, ajouté à un déplacement supplémentaire dû aux déformations des hémisphères qui compensent les désalignements éventuels. Une déformation apparente est ensuite calculée en divisant cette quantité par la longueur initiale de l'éprouvette. D'autre part nous avons la possibilité de mesurer directement la déformation dans le tiers média de l'éprouvette à l'aide d'un extensomètre.
Quatre éprouvettes de même nature et format que précédemment (mortier TP (70/30), format ∅ 3cm H 5,5cm) issues d'une nouvelle mise en œuvre sont testées mécaniquement avec un extensomètre placé sur l'éprouvette au niveau du tiers central (voir représentation schématique ci-dessous). Les éprouvettes sont préalablement surfacées avec un mortier fin terre + plâtre.



Représentation schématique du dispositif d'essai en compression

Les graphes présentés ci-dessous correspondent aux mesures du LVDT et de l'extensomètre lors des essais en compression simple uniaxiale pilotée en vitesse de déplacement (0,23mm/min) sur INSTRON 8562



Courbes contrainte-déformation selon les deux techniques de mesure

La différence majeure entre les deux mesures est au niveau de la montée en charge pour les deux dispositifs. Il en résulte que l'on ne peut exploiter les mesures issues du LVDT pour en tirer un module d'élasticité alors que l'extenso donne une mesure fiable et répétable qui permet le calcul d'une valeur de module d'élasticité.

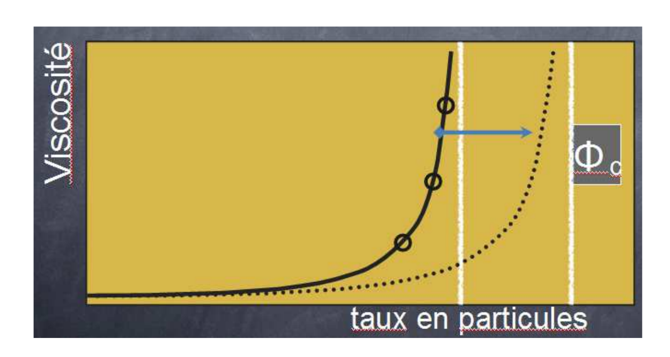
3 Etude de la dispersion

3.1 Effet de la fraction volumique

Le taux de matière sèche est une donnée importante pour la rhéologie des dispersions de poudre. De manière schématique les études théoriques prenant en compte les effets dissipatifs des cohésions entre particules montrent la viscosité η d'une suspension suit une évolution décrite par l'équation :

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-q}$$

Où η_s est la viscosité du fluide dispersant, ϕ la fraction volumique de solide dans la dispersion et ϕ_c une valeur critique de cette dispersion au-delà de laquelle le système passe de liquide à solide et q une constante dépendant de la distribution granulométrique et des particules. L'allure est représentée de manière théorique sur la figure suivante (Relation de Dougherty-Krieger) :

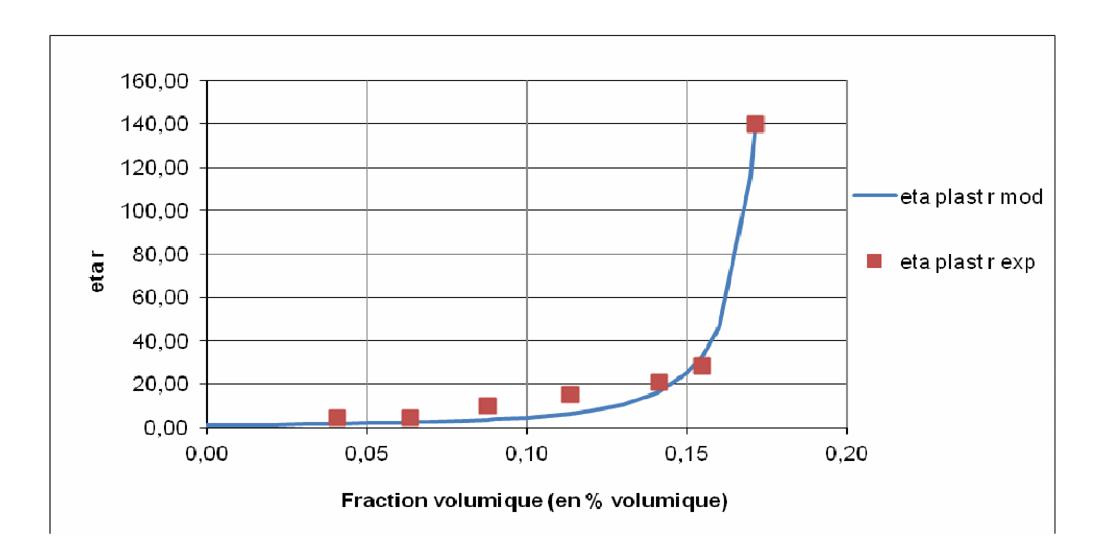


La valeur critique qui dépend de la dispersion considérée (terre donnée, pH, ajouts…) est donc très importante à caractériser sachant que les buts sont :

(i) avoir le moins d'eau possible, donc la plus forte valeur de ϕ_c

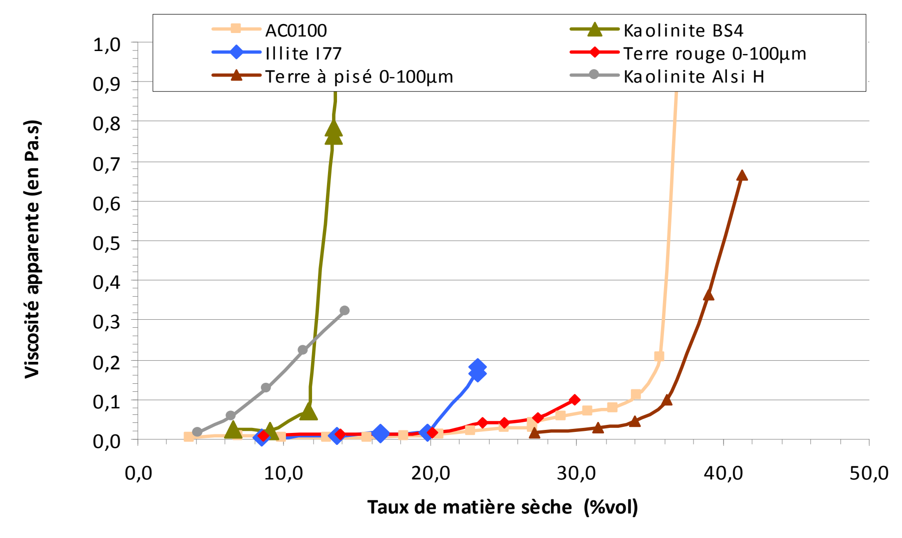
(ii) se placer en terme de fraction de particules le plus proche de la valeur critique possible pour accentuer la variation de viscosité qui entraînera la gélification.

Nous avons donc évalué cette quantité pour nos différents mélanges étudiés. A titre d'exemple, voici un exemple de courbe réelle obtenue.



Viscosité relative η / η_s en fonction de la fraction volumique de matière sèche pour une dispersion de kaolinite AlSiH dans l'eau. Les points expérimentaux ont été ajustés au modèle de Dougherty-Krieger

On constate que la courbe est assez proche du modèle qui a été retenu pour déterminer la fraction volumique critique. L'ensemble des résultats pour nos différentes poudres sont représentés sur la figure ci-dessous, cette fois en termes de viscosité apparente.



Viscosité apparente en fonction de la fraction volumique de matière sèche pour les différentes poudres étudiées.

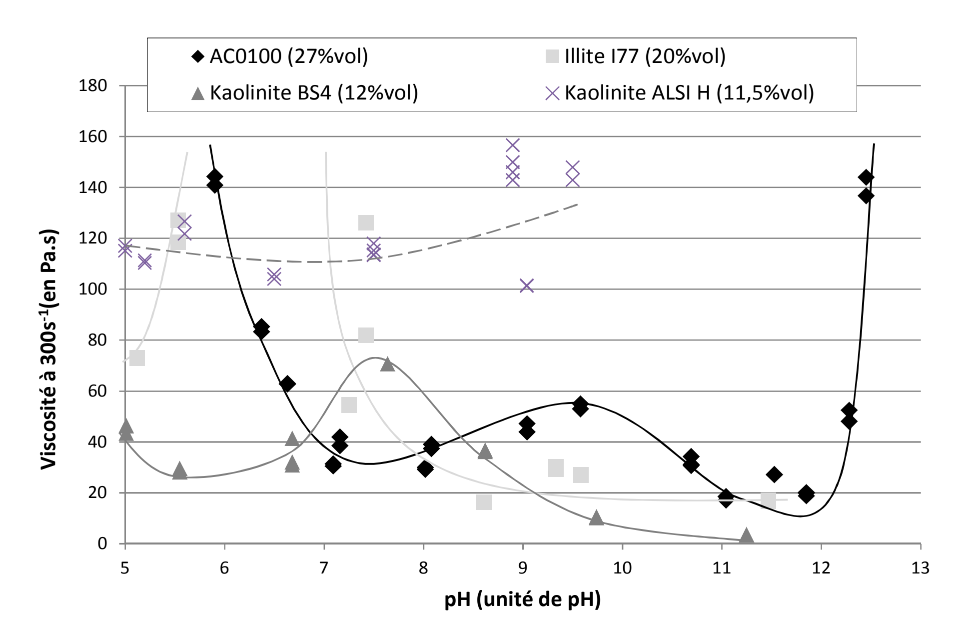
A partir de ces courbes, nous avons pu extraire les taux critiques de matière sèche sur les différentes terres et argile étudiées :

	Kaolinite	Illite	Smectite	F.A.C.	T. P.	T. R.
ϕ_c	15 %	25 %	-	40 %	45 %	35 %

Il est très difficile d'obtenir des taux élevés de matière sèche avec la kaolinite. On constate que les taux critiques sont très dispersés, même si c'est un peu moins vrai pour la terre à pisé, montrant l'influence bénéfique des agrégats sur ce taux critique de matière sèche.

3.2 Effet du pH

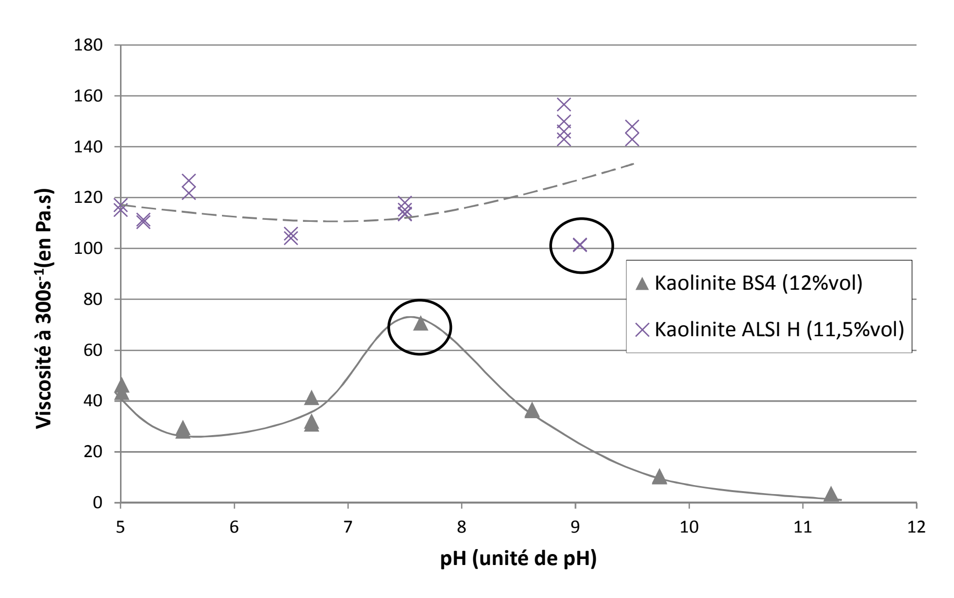
Classiquement, le pH est un paramètre important dans le contrôle d'une suspension. En modifiant les charges de surface des particules, il peut affecter le comportement rhéologique des suspensions. Comme nous souhaitons à terme contrôler l'évolution de viscosité et de comportement rhéologique en modifiant le pH, il est important d'étudier la variation de viscosité des suspensions avec celle du pH. La figure ci-dessous présente les suspensions étudiées jusqu'à présent, à savoir, dispersions des argiles illites, deux nuances de kaolinite, ainsi que les FAC (AC0100). On notera que pour des raisons pratiques de mesure, les solutions sont très en dessous des taux critiques de fraction volumique de matière sèche. Clairement les comportements sont très différents d'une poudre à l'autre et parfois éloignés de ce que l'on pouvait attendre en comparaison de certaines données de la littérature. On observe une forte évolution de la viscosité pour l'illite et les FAC (AC0100). Les fines argilo-calcaire sont composées en majeure partie de carbonate de calcium qui est dissout en pH acide, ce qui explique la forte viscosité dans cette plage de pH. La viscosité élevée en pH fortement basique est également due à une dissolution de la matière. Le comportement de l'illite n'est pour l'instant pas encore expliqué.



Viscosité en fonction du pH pour l'AC0-100, l'illite et deux kaolinites

On note par contre une faible évolution de la viscosité avec le pH pour les kaolinites, et plus surprenant à première vue de grandes différences selon la provenance de l'argile (cf. figure ci-dessous). On notera que l'écart de niveau de viscosité entre les deux kaolinites par contre est dû au taux de matière sèche.

Ces résultats, montrent une évolution très faible, en particulier si l'on ôte les points isolés repérés par un cercle, car non confirmés par de nouvelles mesures. Les évolutions de viscosité sont alors très faibles pour les deux argiles, ce qui n'est pas en accord avec les données de la littérature. En effet, normalement, le pH modifie la viscosité car il agit sur la charge des plaquettes d'argiles, surtout sur la charge des bords, ce qui affecte les modes d'arrangement des plaquettes.



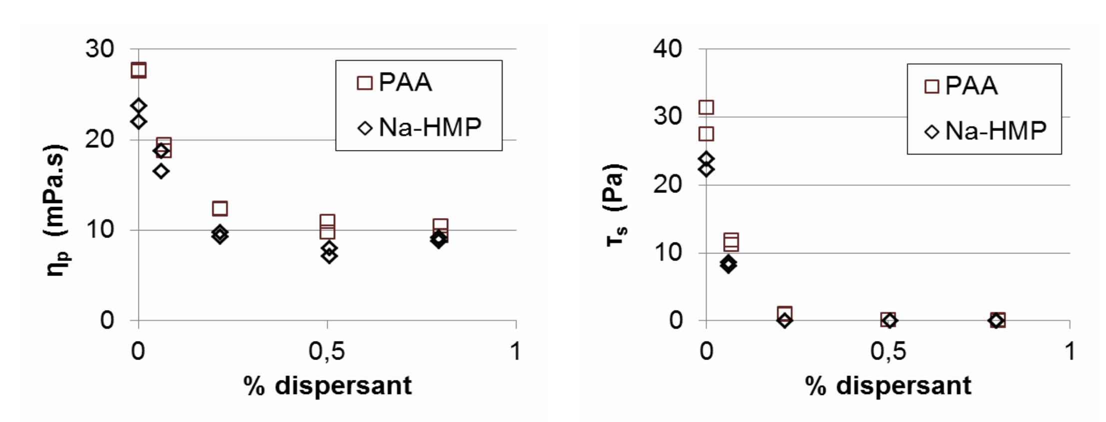
Viscosité en fonction du pH pour les deux kaolinites

Ces deux argiles proviennent d'un procédé industriel inconnu. Des ajouts pourraient expliquer ce comportement non conforme aux attentes. Un lavage dans l'eau permutée peut être une solution pour limiter l'effet des ajouts ou impuretés, si ces derniers sont solubles dans l'eau. Nous reviendrons ultérieurement sur le cas de cette argile ALSiH.

3.3 Influence d'un dispersant

Pour accentuer les effets recherchés de variation de viscosité, il faut augmenter le taux de matière sèche et la dispersion des « poudres » dans l'eau. On verra également qu'une amélioration de la dispersion conduit à une augmentation de la résistance. Pour cela, nous avons étudié l'influence d'un dispersant. Même si la volonté à terme est de trouver des dispersants naturels, nous avons abordé le travail en considérant en premier lieu des dispersants industriels éprouvés sur différents matériaux :
L'hexamétaphosphate de sodium (HMPNa), l'acide polyacrylique de sodium (PAA) et le DARVAN 7 ou C.
L'hexamétaphosphate de sodium est un complexant de surface, alors que les deux autres sont des dispersants électro-stériques.
Nous avons étudié les évolutions de viscosités avec le taux de dispersants sur nos différentes poudres.

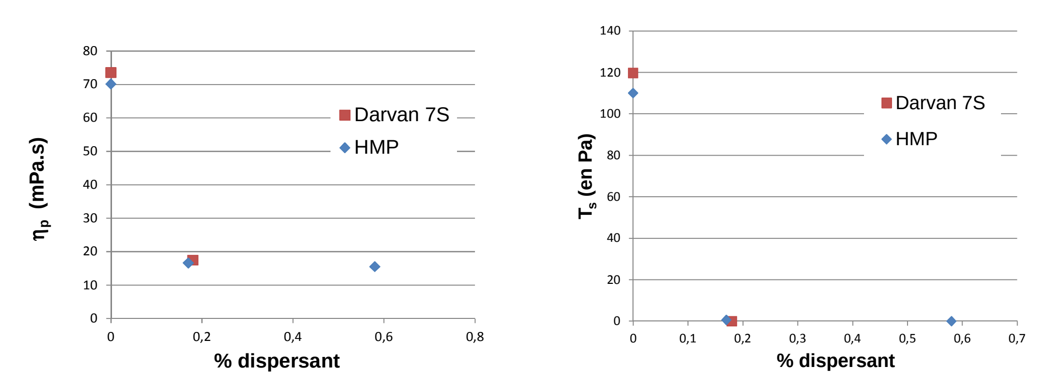
Terre à pisé



Effet des dispersants sur la viscosité plastique et le seuil d'écoulement de la fraction 0-100µm de la terre à pisé (36,6%vol.)

Les deux dispersants montrent une efficacité très proche, ils réduisent fortement la viscosité et le seuil d'écoulement. Ces résultats sont prometteurs pour une mise en place de type coulé car la viscosité est divisée par un facteur 3 et surtout le seuil est quasiment supprimé.

Kaolinite ALSI H

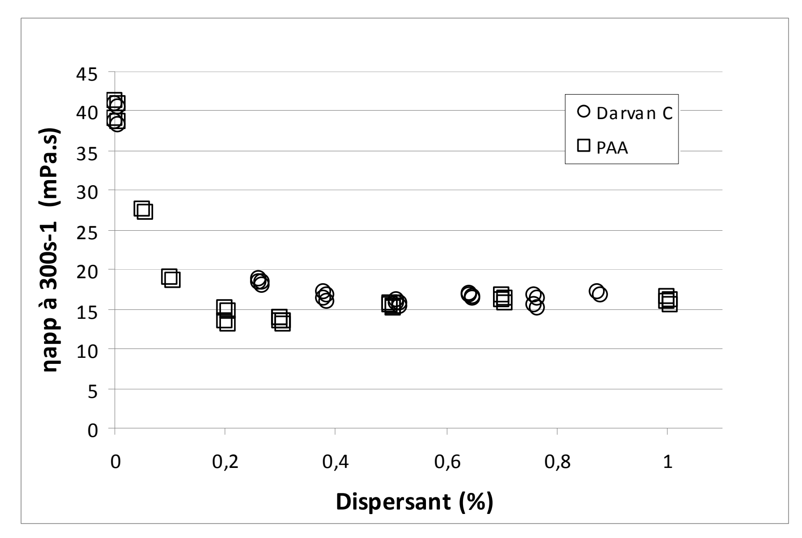


Effet des dispersants sur la viscosité plastique et le seuil d'écoulement de la kaolinite ALSI H (20,7%vol.)

Les quelques résultats de mesure montrent une efficacité très proche pour les deux dispersants, ils réduisent fortement la viscosité et le seuil d'écoulement. Les taux de dispersants conduisant à une chute de viscosité donnée sont très proches par rapport à la terre à pisé alors due les poudres sont très différentes.

FAC ACO100

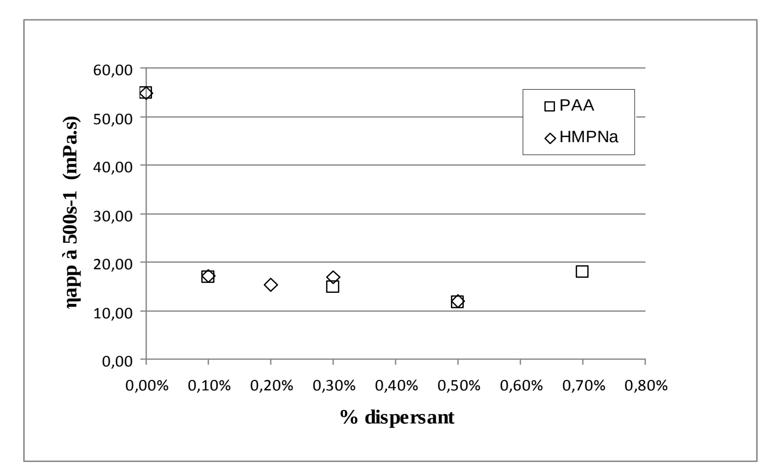
Le Darvan C est un dispersant utilisé sous forme liquide dont l'extrait sec est de 25%. Les résultats sont exprimés en extrait sec du produit cité. On notera que le graphe suivant représente la viscosité apparente, et non la viscosité et le seuil car les essais n'ont pas toujours été réalisés dans la bonne gamme de mesure des géométries utilisées. Cependant, cela modifie peu les évolutions avec le taux de matière sèche et ne modifie pas les conclusions.



Effet des dispersants sur la viscosité apparente de la terre AC0100 (27%vol.)

De nouveau, les deux dispersants montrent une efficacité très proche, ils réduisent fortement la viscosité apparente par un facteur proche de 3.

Terre rouge



Effet des dispersants sur la viscosité apparente de la fraction 0-100µm de la terre rouge (27.4%vol.)

Les deux dispersants montrent une efficacité très proche, ils réduisent fortement la viscosité apparente par un facteur proche de 4.

Au final, après avoir étudié différents dispersants sur 4 poudres très différentes, On retiendra que :
- L'ajout d'un dispersant permet de diminuer la viscosité de la suspension et de diminuer fortement le seuil d'écoulement
- La réduction de la viscosité par les dispersants est observée pour la fraction fine des 3 terres, alors que les terres sélectionnées contiennent des argiles différentes et autres « impuretés » de type ferriques, illite et kaolinite pour AC0100, kaolinite pour terre rouge et illite et muscovite pour terre à pisé.

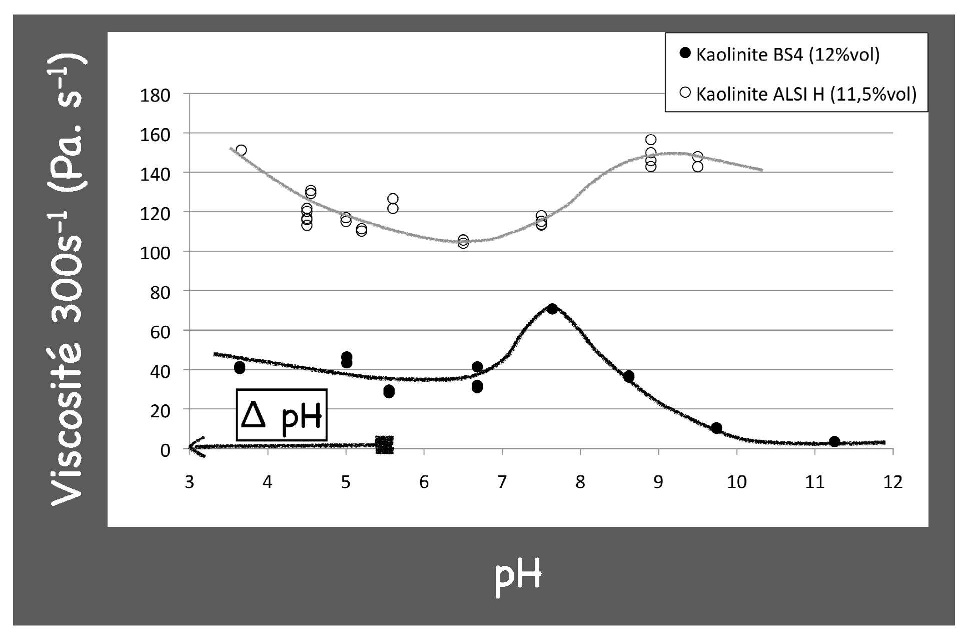
Ce résultat est plutôt surprenant, puisque l'on constate que les effets des dispersants sont très similaires sur les différentes suspensions, alors que leur mode d'action et/ou leur masse moléculaire est très différente. Ce point mérite d'être étudié plus en détail, mais d'un point de vue pratique, cela indique que l'usage d'un dispersant sur ces matériaux est plutôt robuste.

4 Etude de la coagulation par modification de pH

Quatre matériaux ont été étudiés, deux matières "réelles", la terre à pisé et les FAC, sous produit des Carrières du Boulonnais, deux "composants élémentaires", les kaolinites ALSIH et BS4. Les résultats sont présentés par matériau.
Nous avons envisagé une évolution du pH par action bactérienne. Cette méthode implique une acidification du milieu avec les bactéries communes contenues dans les terres. Il est aussi possible de provoquer une basification du milieu par prolifération bactérienne, mais cela demande l'action de bactéries peu communes, donc leur introduction dans les argiles. Nous avons donc écarté cette option.
L'ajout le plus évident pour faire évoluer la force ionique est NaCl, bien que d'autres sels tels que KCl ou CsCl soient envisageables. NaCl présente l'avantage de constituer un adjuvant de faible coût.

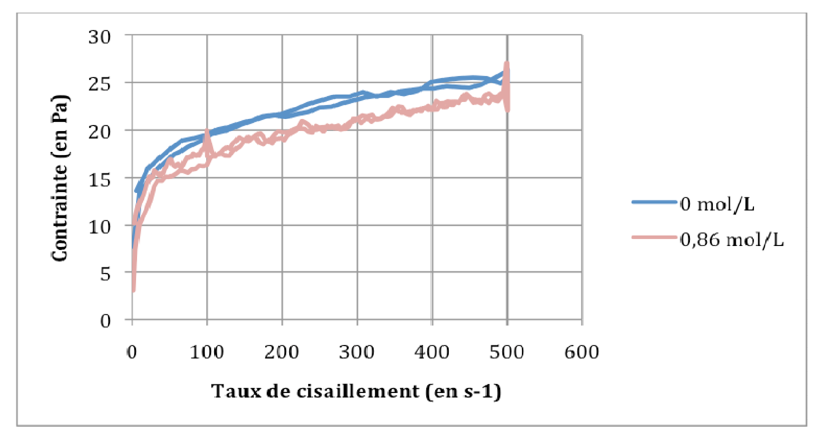
4.1 Kaolinites

Dans ce cas, une évolution du pH ne permet pas d'envisager une forte évolution de la viscosité, entre le pH naturel de 5,6 et un pH acide de 3, l'évolution de la viscosité est modeste comme le montre l'étude de l'évolution de la viscosité apparente en fonction du pH donnée ci-dessous.



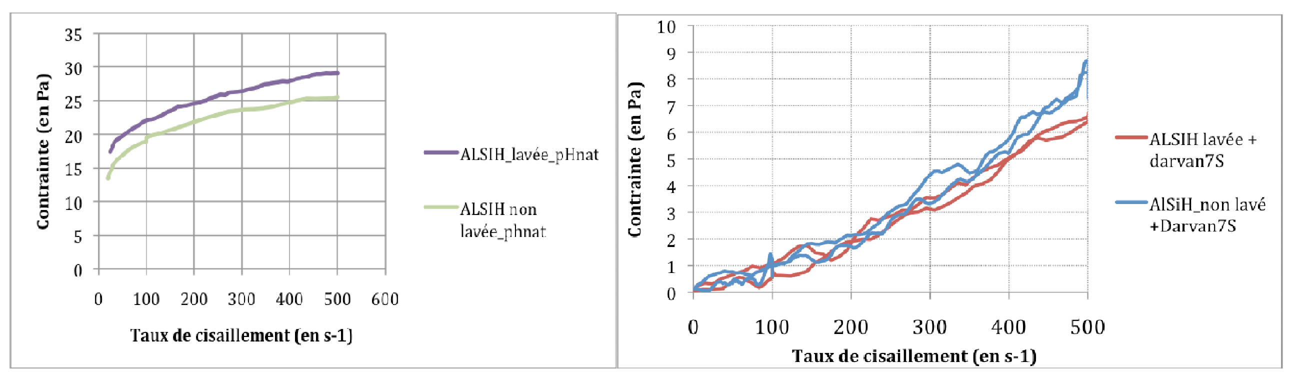
Viscosité à 300 s-1 en fonction du pH de deux argiles kaolinites.

Nous nous sommes donc focalisés sur l'exploration des effets d'augmentation de la force ionique avec l'ajout de NaCl. L'ajout a été testé sur la Kaolinite ALSIH brute de réception et lavée. Le lavage est destiné à éliminer d'éventuelles impuretés solubles qui pourraient expliquer le lissage des courbes viscosité - pH.
Sur la kaolinite ALSIH brute, l'utilisation d'une FI (Force Ionique) à 0,86 mol/l de NaCl, ne produit pas d'évolution apparente de la viscosité.



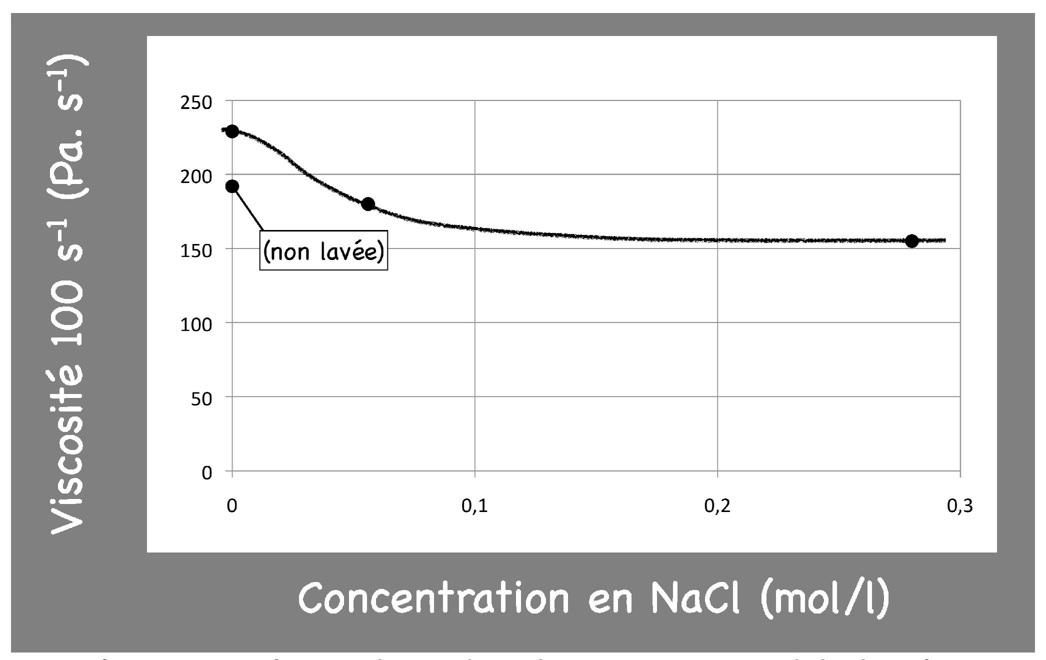
Rhéogrammes d'une suspension de kaolinite : influence négligeable de l'augmentation de l'ajout de NaCl.

La viscosité plus élevée de la dispersion sans NaCl s'expliquerait essentiellement par un taux de matière sèche plus élevé (26,9 contre 25,0 % massique).
La viscosité des dispersions réalisées avec la Kaolinite AlSIH Lavée augmente légèrement. Cette évolution est illustrée sur le graphe ci-dessous. Il est à noter que l'évolution réelle est plus marquée puisque les taux de matières sèches sont de 26,9 % pour la dispersion d'ALSIH brute contre 24,9 % pour le produit à base de ALSIH lavée. Néanmoins, les différences s'estompent avec l'ajout d'un dispersant tel que le DARVAN 7. Une explication peut provenir du mode de prélèvement du produit après lavage qui n'aurait pas été homogène, "oubliant" une partie des plus grosses particules sédimentées en fond de cuve.

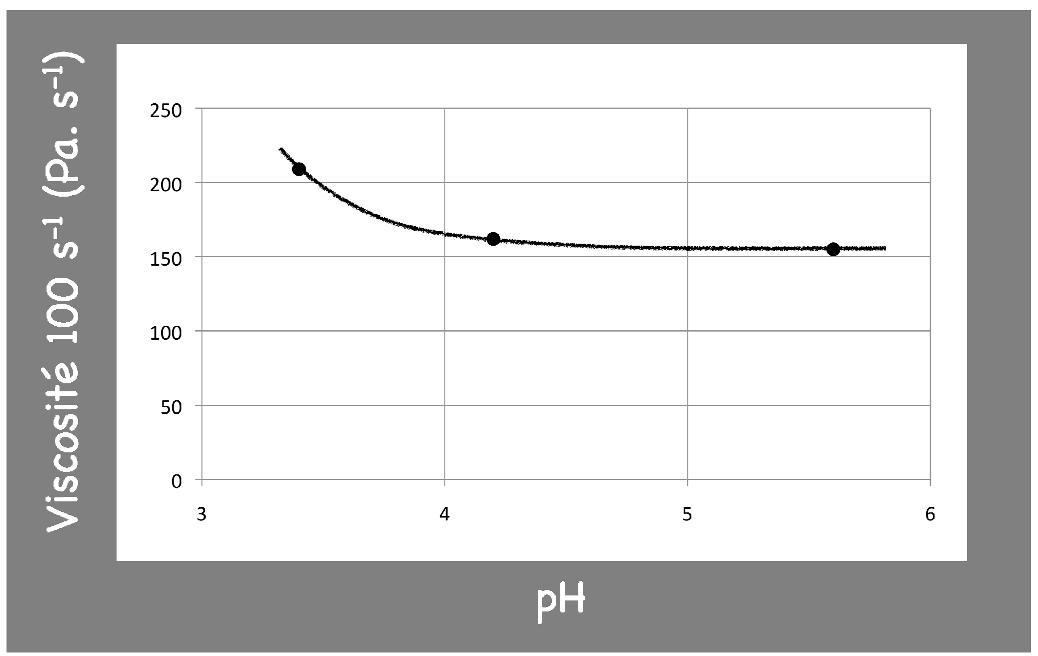


Rhéogrammes d'une suspension de kaolinite : (a) influence négligeable d'un lavage de la poudre, (b) en présence d'un dispersant cette influence disparaît.

L'évolution de la viscosité apparente à 100 s^{-1} en fonction de la concentration en NaCl pour des dispersion à 25 wt.% de matières sèches est donnée ci-dessous. On constate une diminution puis une stabilisation de la viscosité avec l'ajout de sel. Par contre, pour un taux de 0,28 mol/ l de sel, la diminution du pH depuis le pH naturel de 5,6 vers pH 3,4, provoque une remontée de la viscosité.

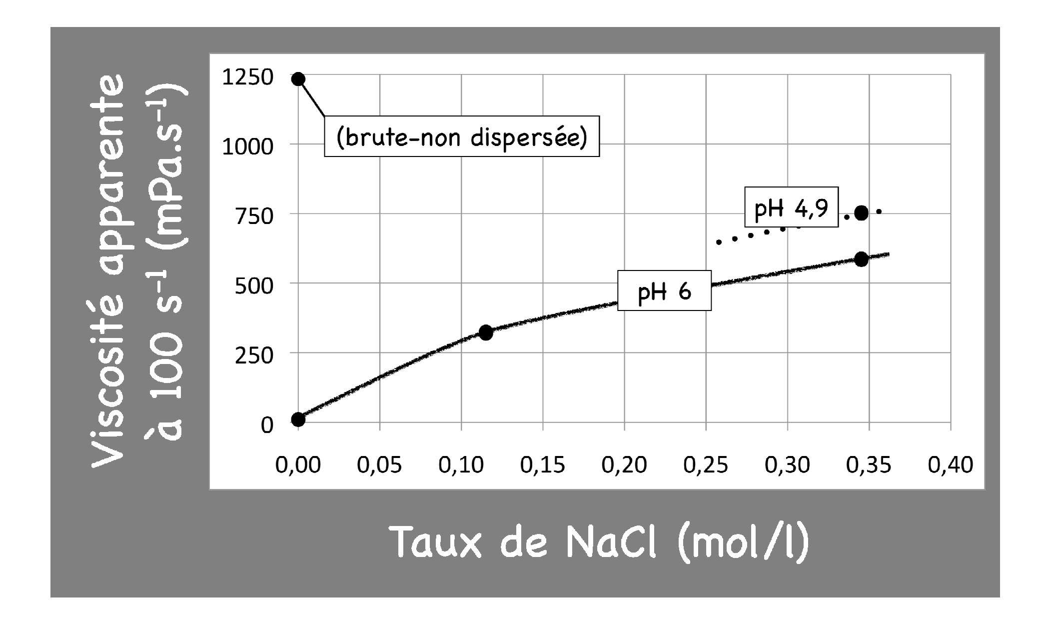


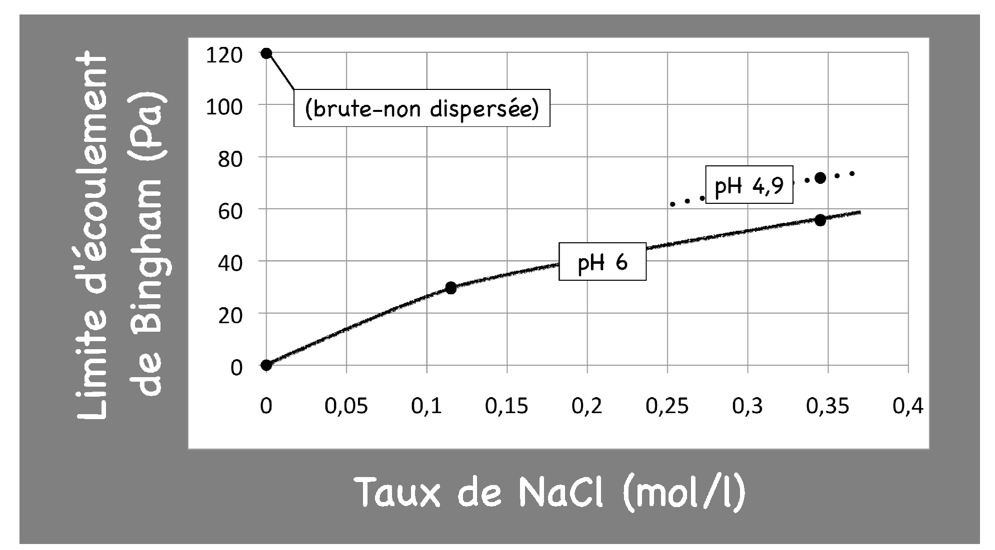
Viscosité apparente en fonction du taux de NaCl pour une suspension de kaolinite à 25 wt%.



Viscosité apparente en fonction du pH pour une suspension de kaolinite à 25 wt%.

L'effet de l'augmentation de la force ionique est ensuite étudié sur des barbotines basées sur la kaolinite ALSIH lavée avec le taux optimal du dispersant DARVAN 7. Cette fois-ci, l'évolution de la viscosité va dans le sens souhaité, c'est-à-dire une augmentation nette de cette dernière avec la force ionique. On notera que les variations de viscosité sont ici plus marquées en raison de l'emploi d'un taux de matières sèches plus élevé (40 wt. %). D'autre part le pH "naturel" évolue vers 6 du fait de l'ajout du dispersant. Une acidification du milieu, ici vers pH 5, permet d'augmenter encore la viscosité.



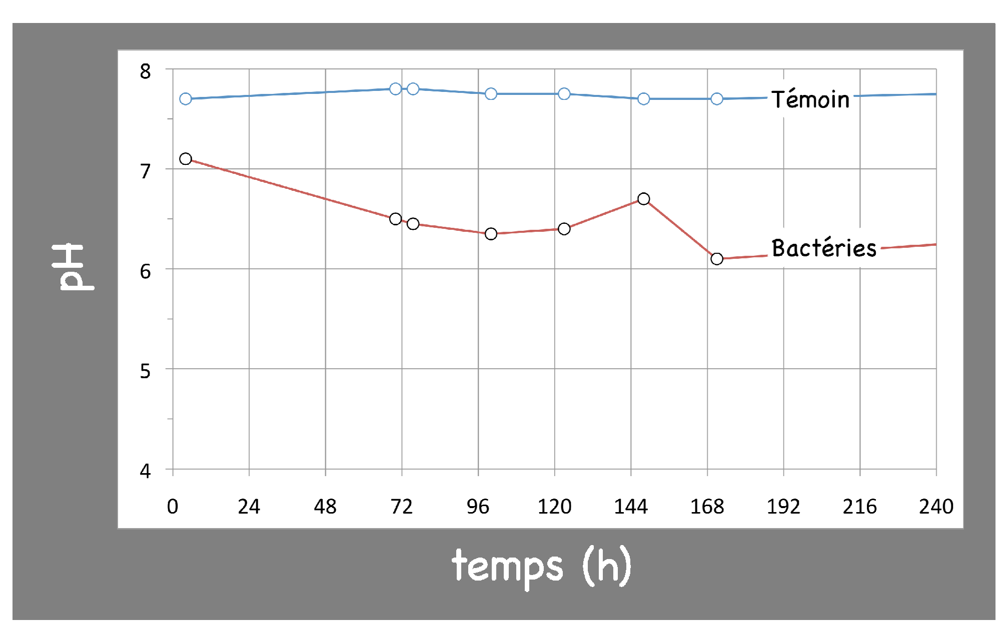


Viscosité apparente (a) et limite d'écoulement (b) en fonction du taux de NaCl pour une suspension de kaolinite à 25 wt%.

4.2 Fines Argilo-Calcaires (FAC)

L'étude de l'évolution de la viscosité avec le pH des FAC laisse envisager une possibilité de gélification notable par acidification du milieu. Un apport initial de bactéries a été amené par ajout de yaourt dans les dispersions. Puis, pour assurer la prolifération de ces bactéries, du glucose (sous forme de sucre alimentaire) à été régulièrement ajouté, ce nutriment des bactéries conduisant à une production d'acide[1]. L'évolution du pH et de la rhéologie à été étudiée en fonction du temps, pour l'échantillon avec bactéries et glucose et un échantillon témoin. Cette précaution est nécessaire en raison de l'évolution des comportements rhéologiques souvent notable de ce type de dispersions avec le temps.

On observe bien une acidification nette du milieu avec le temps, le pH passe de 8,1, pH naturel des FAC à 4,5 en 250 h, soit environ 10 jours. L'effet de cette acidification peut être estimé à partir des données du chapitre précédent concernant la dispersion, on s'attend à une augmentation de la viscosité d'un facteur 4.

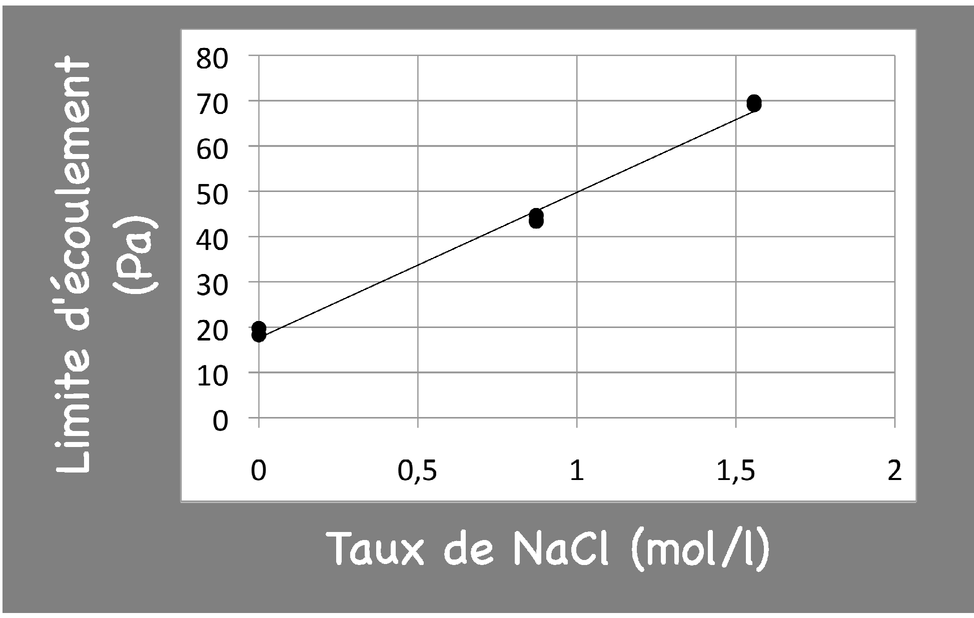


Evolution du pH avec le temps en présences de bactéries d'une suspension de FAC.

Comme dans le cas de la kaolinite, une augmentation de la force ionique (0,027 mol/l NaCl) sur des dispersions de FAC ne génère pas d'évolution notable de la viscosité. L'effet d'ajouts de NaCl à donc été évalué sur des dispersions

[1] Remerciements au prof. Philippe Lejeune du département Bioscience de l'INSA de Lyon pour ses conseils.

stabilisées avec le taux optimal de d'acide polyacrylique (TMS de 59,5 wt %). Dans cette configuration nous observons à nouveau une augmentation de la viscosité avec la concentration en sel. Cette évolution est illustrée ci-dessous par l'effet de la force ionique sur la limite d'écoulement de Bingham.



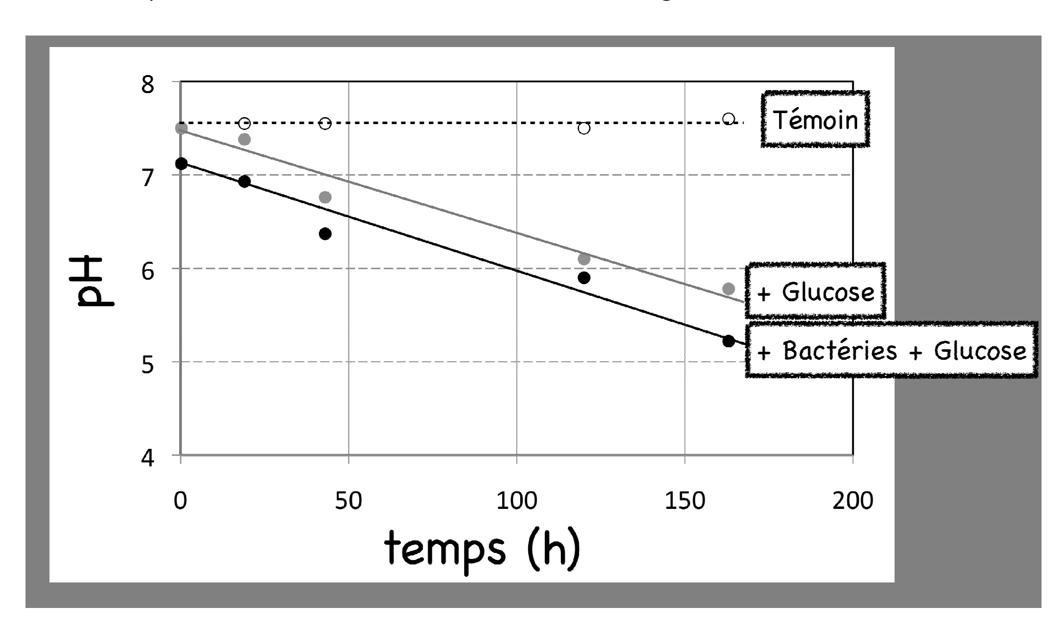
Evolution de la limite d'écoulement avec le taux de NaCl pour une suspension de FAC.

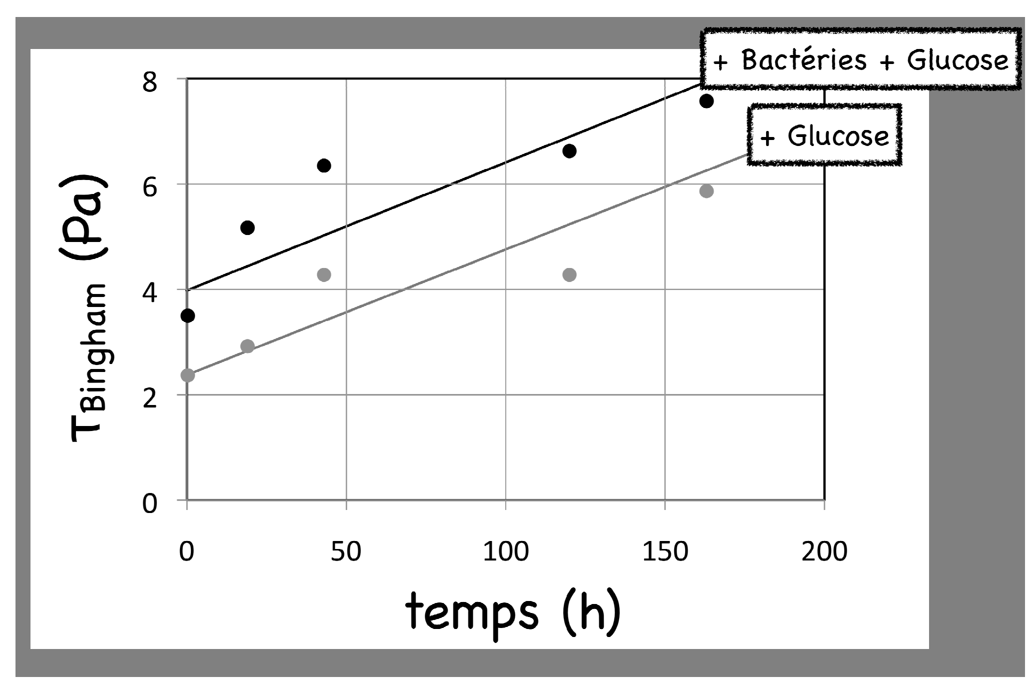
4.3 Terre à pisé (TP)

La terre à pisé (majoritairement constituées d'illite et de muscovite) est dispersée avec une fraction volumique de 22,5% de matières sèches. L'évolution du pH en fonction du temps est observée sur trois échantillons :

- un échantillon témoin, sans ajout
- un échantillon avec ajout uniquement de glucose, en supposant que des bactéries sont déjà présentes dans cette terre, qui au contraire des FAC, n'a pas été traité thermiquement.
- un échantillon avec ajout de glucose et apport de bactéries (yaourt)

On constate que l'acidification du milieu n'est que très légèrement favorisée par l'apport de bactéries, ce qui confirme que celles-ci sont déjà largement présentes dans la terre à pisé employée. L'évolution de viscosité qui en résulte, illustrée ici par l'évolution de la limite d'écoulement de Bingham, reste assez modeste.





Evolution de la limite d'écoulement et du pH avec le temps avec l'ajout de bactéries et de glucose pour une suspension de terre à pisé.

5 Bilan

Nous avons étudié les conditions de dispersions de 2 argiles purifiés (Kaolinites, Illites) et de 3 terres (Fines Argilo-Calcaires, terre à pisé et terre rouge). Quel que soit le dispersant industriel utilisé, les réductions de viscosité obtenues sont importantes. Il reste à reproduire ces résultats avec des produits bio-sourcés, tels que par exemple des tanins. Une conséquence pratique de la dispersion des argiles est l'augmentation d'un facteur compris entre 1,5 et 2 des résistances mécaniques en compression.

Nous avons abordé la problématique de la transition liquide-solide sous le seul aspect de la gélification physique, i.e. variation du pH et de la force ionique. On constate que les variations de viscosité et surtout de seuil d'écoulement restent modestes. Cependant, pour des raisons pratiques, nous avons travaillé en dispersion à faible taux de charge, loin du seuil de transition. On peut raisonnablement penser qu'en ce rapprochant de cette transition, l'amplitude sera plus forte. Cependant l'objectif de produits débanchables sur quelques jours semble peu réaliste en utilisant cette méthode seule. Ce constat est renforcé par la trop grande variabilité des matières premières. On le remarque notamment sur les courbes de viscosité en fonction du pH dont l'amplitude très faible est lissée par le fait que le produit est un mélange de nombreux constituants. Pour produire des résultats robustes quelles que soient les matières premières, il est envisagé de tester des adjuvants organiques produisant une réticulation.

ANNEXE 13

Bibliographie de la thèse de Romain Anger

Partie 3
Argile : matière colloïdale

1 Systèmes colloïdaux

1.1 Etat dispersé et état coagulé

Colloïdes et mouvement brownien

Dispersion et coagulation

Stabilité des suspensions diluées

Viscosité des suspensions concentrées

1.2 Interface solide/solution

Mobilité électrophorétique

Potentiel zêta

Origine de la charge électrique de surface

Charge permanente des argiles
Charge variable des oxydes
Charge variable des argiles

Double couche électrique

Couche diffuse de Gouy

Compression de la couche diffuse et longueur de Debye

Couche compacte de Stern

Molécules d'eau à la surface des oxydes
Molécules d'eau à la surface des argiles
Plan externe de Helmoltz (OHP)

Adsorption spécifique d'ions dans la couche compacte de Stern

Ions inertes ou indifférents
Le proton
Ions monovalents structurants ou brisants, surfaces structurantes ou brisantes

1.3 Interactions entre particules

Force répulsive osmotique

Force attractive de Van der Waals

Compression de la couche diffuse et bilan des forces

Adsorption de contre-ions dans la couche de Stern et bilan des forces

Théorie DLVO : osmose vs. Van der Waals

Barrière énergétique, temps et température

Force d'hydratation : une autre force répulsive

Force de corrélation ionique : une autre force attractive

1.4 Observations macroscopiques

Vitesse de sédimentation

Hauteur de sédimentation

1.5 Détermination expérimentale de la charge de surface

Proton et charge variable des oxydes

Adsorption et désorption de protons à la surface des oxydes
L'effet de sel
Point d'Effet de Sel Nul et Point de Charge Nulle
Point de Charge Nulle, Point Isoélectrique et propriétés colloïdales

Cations et charges permanentes des argiles

Réaction d'échange cationique
Equilibre
Echange total
Influence du pH
Choix du cation échangeur
Capacité d'Echange Cationique théorique

Proton et charge hétérogène des argiles

Présence simultanée de charges variables et permanentes
Absence de Point de Charge Nulle et Point d'Effet de Sel Nul
Le Point de Charge Nette Nulle du Proton : une notion ambiguë
Le Point de Charge Nulle des bords : l'énigme à résoudre

2 Constituants du liant argileux

2.1 Argiles

Kaolinite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Smectite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Illite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

2.2 Oxydes de fer

Goethite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Hématite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Ferrihydrite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Lépidocrocite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface

Fougérite

Structure cristallochimique
Occurrence dans la nature
Taille et morphologie des particules
Propriétés de surface et phénomènes d'oxydo-réduction

3 Interactions entre colloïdes

3.1 Interactions oxyde-oxyde

Effet du potentiel zêta

Effet du pH

Effet du sel

Effet de la nature de l'électrolyte

Comportement anormal de la silice

3.2 Interactions argile-argile

Différents modes d'association

Effet du pH

Comportement d'argiles naturelles
Comparaison avec des argiles pures
Différences entre argiles et oxydes
Comparaison des courbes d'écoulement de 3 argiles différentes
Thixotropie et antithixotropie

Effet du sel

Première interprétation de Van Olphen
Gel répulsif
Débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords
Comportement d'une terre naturelle
Hypothèse de la liaison bord-bord et détermination du PCN_{bord}

3.3 Interactions argile-oxyde

Généralités sur l'hétérocoagulation

Exemples de systèmes hétérocoagulés

Or colloïdal
Bulles d'air
Latex
Mélanges d'oxydes de différentes natures

Argiles - oxydes

Polymères d'oxydes métalliques – argiles
Kaolinite et nanoparticules de silice
Illite et nanoparticules d'oxydes de fer

1. Systèmes colloïdaux

Les argiles sont des « colloïdes minéraux » (du grec *kolla*, colle, et *eidos*, sorte de). Pour les physiciens, les colloïdes sont des particules de taille inférieure à 1 µm. La mise en regard de l'étymologie du mot, relative à une propriété macroscopique (une matière collante) et la définition des physiciens, relative à la taille microscopique des particules, est très révélatrice. Lorsque les dimensions d'un objet diminuent, ce sont les propriétés de surface qui prennent de l'importance. On appelle dispersions solide/liquide des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergés de petits morceaux de solide. Par rapport aux liquides (ou solides) homogènes, ces systèmes sont donc caractérisés par la présence d'interfaces. Lorsque les particules sont très petites et très nombreuses, les propriétés des dispersions sont complètement déterminées par les interfaces et n'ont rien de commun avec celles des deux phases (liquide et solide) qui les constituent.

Si les particules sont de tailles supérieures à 1µm, on parle de suspensions. Ce nom vient du fait que les particules de grande taille, dispersées dans un liquide, sédimentent sous l'effet de la gravité. Pour conserver l'état de la dispersion, il faut les « suspendre », par agitation mécanique par exemple.
Si les particules sont de tailles inférieures à 1µm, on parle de dispersions colloïdales. La petitesse des particules colloïdales leur confère des masses insignifiantes, ce qui les rend capables d'occuper le moindre recoin du milieu dans lequel elles baignent. Elles ne sédimentent pas spontanément. L'énorme quantité d'interfaces qu'elles contiennent (de l'ordre de 100 m^2 par gramme de matière dispersée) les rend très sensibles à tout ce qui modifie les interactions entre interfaces : on passe ainsi facilement d'un état fluide à divers états pâteux, gélifiés, granulaires. Les dispersions colloïdales contiennent beaucoup d'interfaces solide-liquide. Ainsi, les propriétés ne sont ni celles de la phase solide ni celles de la phase continue liquide.

Le fait que chaque particule demeure séparée de ses semblables est une infraction aux lois de la thermodynamique. Les atomes, ions ou molécules qui se situent à l'interface des particules et du milieu qui les abrite « dépensent » plus d'énergie à tenir leur place que s'ils se regroupaient. Le risque d'agrégation, irréversible ou non, est donc très grand, puisque tout système tend naturellement à minimiser son énergie. On dit donc des dispersions colloïdales qu'elles se trouvent en équilibre « métastables ». Sur des temps très longs, comme le prévoit la thermodynamique, les dispersions ne se maintiennent pas. Mais aux échelles de temps courantes, elles paraissent stables.

1.1. Etat dispersé et état coagulé

Colloïdes et mouvement brownien



Fig. 1 – Image d'une suspension stable de particules d'argile observée en microscopie optique en champ sombre. D'après Van Olphen, 1963.

Les colloïdes sont des particules si finement divisées qu'elles sont impossibles à distinguer à l'œil nu*. Une goutte d'une suspension diluée de colloïdes dans l'eau observée à l'aide d'un microscope optique apparaît aussi transparente qu'une goutte d'eau*. L'observation change radicalement si la goutte est observée en champ sombre, ou en illumination sur fond noir, selon la technique de l'ultramicroscope[1]. Lorsque les rayons lumineux rencontrent une particule colloïdale, celle-ci diffuse la lumière dans toutes les directions. Ainsi, la présence des particules est révélée par des tâches lumineuses sur fond noir, qui ne sont pas des images des particules* (Fig. 1). L'ultramicroscope montre que les particules dispersées dans l'eau sont animées d'un mouvement vif et irrégulier dans toutes les directions : le mouvement brownien.

Dispersion et coagulation



Fig. 2 – Même image que précédemment. Une petite quantité de sel a été ajoutée. Les argiles, dispersées au départ, forment des agrégats de plusieurs dizaines de particules. Elles sont dites floculées ou coagulées. La suspension est dite déstabilisée, car après coagulation, les agrégats sédimentent. D'après Van Olphen, 1963.

En raison de ce mouvement brownien, les particules entrent fréquemment en collision, mais elles rebondissent et se séparent à nouveau après le choc. Tout change si une petite quantité de sel (quelques mmol/l seulement) est ajoutée à la dispersion*. Les particules restent collées les unes aux autres après leur collision, et les agglomérats ainsi formés croissent dans la suspension (Fig. 2 et Fig.3). Ce phénomène est appelé *coagulation*, *floculation* ou *déstabilisation*. La suspension colloïdale est dite *floculée*, *coagulée* ou *instable*. Le phénomène est réversible. Si l'on rince les particules colloïdales dans un grand volume d'eau pure pour retirer le sel*, il est possible de restaurer la dispersion originale de particules individuelles. On parle alors de *dispersion*, *défloculation*, *peptisation* ou *stabilisation*. La suspension est dite *dispersée*, *défloculée*, *peptisée* ou *stable*. Le passage de l'état dispersé à l'état coagulé, ou l'inverse, est à la base de la physico-chimie des colloïdes. Cette question est d'une importance capitale dans la technologie des systèmes colloïdaux. Cette transformation à l'échelle microscopique s'accompagne d'effets macroscopiques de grande ampleur, dont l'intérêt est de pouvoir être provoquée par de très faibles quantités d'additifs. Les substances solubles présentes dans l'eau gouvernent les interactions entre particules. Outre le sel, ou plus précisément la *concentration en électrolytes*, le pH a également un effet très important sur la stabilité des suspensions colloïdales : *pH* et *force ionique* sont des paramètres de premier ordre.

Stabilité des suspensions diluées

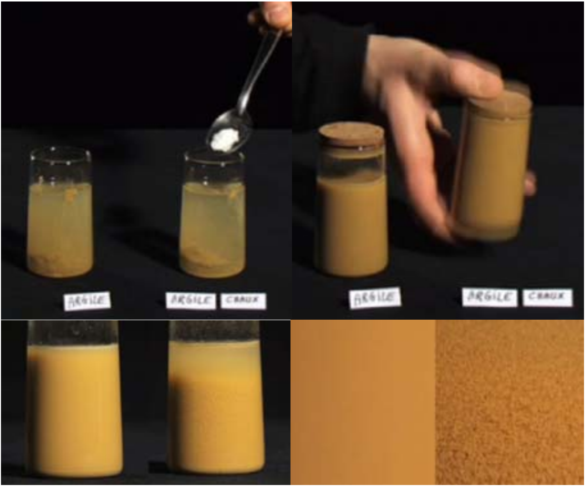


Fig. 3 – Quelques grammes d'argile naturelle sont placés dans 2 récipients remplis d'eau. A droite, une pincée de chaux est ajoutée. A gauche, il est impossible de discerner les particules à l'oeil nu : le mélange d'eau et d'argile est stable et homogène. A droite, des agrégats d'argile, appelés flocs, sont clairement visibles : l'image en bas à droite permet de comparer les deux suspensions en gros plan.

Lorsqu'une faible quantité de colloïdes est immergée dans l'eau, les particules restent suspendues dans le liquide un certain temps, puis finissent par sédimenter sous l'effet de la gravité. Lorsque le temps de sédimentation est long (de l'ordre de quelques semaines à quelques mois), la suspension diluée est dite stable. Au contraire, si le temps de sédimentation est rapide (quelques minutes à quelques heures), la suspension est dite instable. La stabilité des suspensions est gouvernée par l'état de dispersion des particules : plus celles-ci sont dispersées, plus le temps de sédimentation est important (et inversement). Une suspension stable peut par exemple être déstabilisée par un agent coagulant (Fig. 4). La comparaison de la stabilité des suspensions est un moyen simple d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles.

[1] L'échantillon est éclairé de telle manière qu'aucune lumière ne puisse pénétrer dans l'objectif du microscope directement.

Viscosité des suspensions concentrées

Lorsque la quantité de colloïdes devient suffisamment importante par rapport à la quantité d'eau, il se forme une suspension concentrée de plus en plus visqueuse au fur et à mesure que la teneur en matière solide augmente. Pour un rapport solide/liquide donné, la viscosité change en fonction de l'état de dispersion des particules. Plus celles-ci sont dispersées, plus la suspension est fluide, et plus les particules sont coagulées, plus la suspension est visqueuse. Ainsi par exemple, une barbotine liquide peut basculer dans un état plastique par ajout d'un agent coagulant (Fig. 5). Comparer la viscosité de suspensions concentrées est un autre moyen d'étudier l'état de dispersion en fonction du pH, de la salinité ou de la présence de toutes autres substances solubles. Observer la stabilité de suspensions diluées est un moyen simple pour anticiper l'effet de ces substances solubles sur la viscosité des suspensions concentrées.



Fig. 4 – Une suspension diluée et stable d'argile dans l'eau (à droite) est déstabilisé par l'ajout d'une pincée de chaux : les argiles floculent et sédimentent en quelques dizaines de secondes.



Fig. 5 – Une boue d'argile dispersée passe de l'état liquide à l'état plastique lorsqu'une pincée de sel est ajouté : la suspension concentrée coagule.

1.2. Interface solide/solution

La zone frontalière entre la particule solide et le liquide est une clé fondamentale pour mieux comprendre les interactions colloïdales et leur influence sur l'état de dispersion du système. En premier lieu, il est utile de s'intéresser aux propriétés de surface des particules solides avant de se préoccuper de leurs interactions avec les molécules de la phase aqueuse. L'analyse des propriétés de surface permet en particulier de faire la distinction entre les propriétés colloïdales des argiles (**Van Olphen, 1963**) et celle des oxydes (**Jolivet et al., 1994**).

Mobilité électrophorétique

Quand un champ électrique est appliqué à une dispersion colloïdale, l'observation à l'aide d'un ultramicroscope montre que les particules se déplacent vers une des deux électrodes*. En 1809, seulement 9 ans après l'invention de la pile électrique par Volta, le russe Ferdinand Friedrich Reuss fut le premier à observer ce phénomène avec des argiles se déplaçant dans un champ électrique (**Reuss, 1809**). Si la polarité du champ électrique est renversée, les particules changent immédiatement de direction et se déplacent vers l'autre électrode*. Certains colloïdes se déplacent vers l'électrode positive, d'autres vers l'électrode négative : les premiers sont chargés négativement (silice et argiles par exemple*) et les autres positivement (oxydes de fer* et d'aluminium*). Le déplacement des particules colloïdales dans un champ électrique est caractérisé par la *mobilité électrophorétique* (rapport entre la vitesse et l'intensité du champ électrique).

Potentiel zêta

La vitesse à laquelle les particules se déplacent donne certaines informations sur leur charge électrique de surface. La mesure de cette vitesse est appelée *mesure électrocinétique*. Pour les oxydes, qui sont des particules dites à *charges variables*, cette vitesse varie avec le pH et il est même possible que les particules changent de direction pour se déplacer vers l'autre électrode* lorsque l'acidité de la solution est modifiée. Autrement dit la charge électrique de surface des oxydes s'inverse avec le pH : de positive, elle devient négative si le pH augmente, ou vice-versa. Le pH où la particule s'immobilise* correspond au pH où, globalement, la charge électrique s'annule. Pour être plus précis, il est important de remarquer qu'à ce pH, les charges de surface ne sont pas forcément inexistantes, car il est possible que la particule porte simultanément des charges négatives et positives en proportions égales. Ce pH est alors appelé *Point Isoélectrique* (PIE). Il est appelé *Point de Charge Nulle* (PCN) lorsqu'il correspond à une absence simultanée de charges négatives et de charges positives[2].

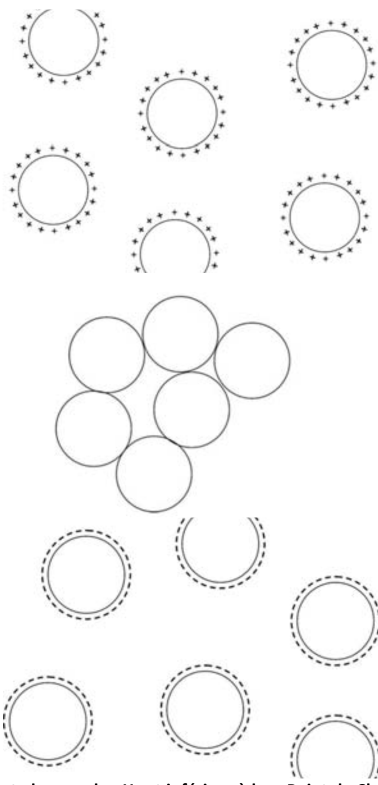


Fig. 6 – En haut : lorsque le pH est inférieur à leur Point de Charge Nulle (ou Point Isoélectrique), des particules d'oxyde métallique sont chargées positivement et se repoussent dans l'eau : la suspension est stable et dispersée. Au milieu : au PCN (ou PIE), en l'absence de charges, les oxydes s'agglomèrent : la suspension est déstabilisée et coagulée. En bas : lorsque le pH est supérieur au PCN (ou PIE), les particules chargées négativement se repoussent à nouveau : la suspension est stable et dispersée. Ceci est vrai lorsque la concentration en sel est faible.

[2] Le terme Point Isoélectrique est généralement employé lorsque sa détermination est effectuée par électrophorèse. Le terme Point de Charge Nulle est employé lorsque sa détermination est effectué par titrage potentiométrique (voir p°X).

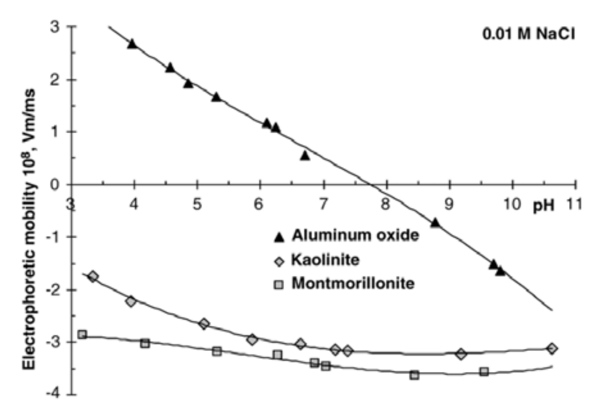


Fig. 7 – Comparaison entre la mobilité électrophorétique d'un oxyde d'aluminium et celles de deux argiles, appelées kaolinite et montmorillonite. La vitesse de déplacement des particules d'oxyde varie grandement avec le pH. Elle s'annule vers pH 8 : le déplacement des particules change de sans à ce pH, qui est le PIE. Ce comportement est typique de celui de particules à charges variables. Au contraire, la vitesse de déplacement de la kaolinite et de la montmorillonite varie peu avec le pH. Cette vitesse ne s'annule pas, ce qui met en évidence l'absence de PIE de ces systèmes. Ce comportement est typique de celui de particules à charges permanentes. D'après Tombacz et Szekeres, 2006.

Fig. 8 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'argile. La structure cristalline des feuillets est constituée d'un mélange de silicium Si^{4+} et d'aluminium Al^{3+} à l'intérieur d'une charpente d'oxygène O^{2-}. Des défauts, liés par exemple à la substitution de silicium Si^{4+} par Al^{3+}, conduisent à un déficit de charges positives à l'origine de la charge négative de surface des argiles. Ce déficit de charge, interne à la structure cristallochimique, est indépendant du pH et de la force ionique de la solution aqueuse dans laquelle est immergée l'argile. On parle de charge permanente. D'après Fontaine et Anger, 2009.

A ce pH (PIE ou PCN), les particules d'oxydes coagulent* (Fig. 6) sous l'effet de forces attractives qui seront définies plus loin.

La principale distinction entre les argiles et les oxydes tient au fait que l'augmentation ou la diminution du pH ne modifie pas (ou peu) la vitesse des particules argileuses dispersées dans l'eau soumises à un champ électrique (Fig. 7) : contrairement aux oxydes, la charge de surface des argiles ne varie pas (ou peu) avec le pH. Les argiles portent une *charge électrique permanente*.

Malheureusement, il n'est pas possible de déduire la quantité de charge par unité de surface (densité de charge exprimée en coulomb par mètre carré) des particules par une simple mesure électrocinétique. Il est par contre possible d'associer une vitesse de déplacement à un potentiel électrique, exprimé en volt. Lorsqu'une particule colloïdale se déplace dans un liquide, elle entraîne avec elle une enveloppe d'eau et d'ions qui bouge avec la particule. Ainsi, le potentiel électrique déduit de la mesure électrocinétique n'est pas le potentiel électrique de surface mais celui du plan de glissement entre le liquide et cette enveloppe d'eau (appelée couche compacte de Stern, voir plus loin). La position exacte de ce plan de glissement n'étant pas connue, ce potentiel, appelé potentiel zêta, représente le potentiel à une distance à priori inconnue de la surface. Cependant la mesure de ce potentiel a un intérêt pratique très important pour prédire l'état de dispersion ou de coagulation de particules à charges variables, car il est directement relié à l'intensité des forces répulsives responsables de la dispersion des particules[3]. Le potentiel zêta est de l'ordre de 10 à 100 mV en valeur absolue : lorsqu'il dépasse 50 mV, les particules d'oxyde sont généralement dispersées, et lorsqu'il est de l'ordre de 10 mV, les forces répulsives ne sont plus suffisantes pour éviter la coagulation des particules. Pour les argiles, la question est plus complexe (cf. p. X).

Origine de la charge électrique de surface

La charge de surface d'une particule solide peut avoir deux origines.

Charge permanente des argiles

Des imperfections dans la structure cristalline de la particule peuvent être à l'origine d'une charge négative ou positive de surface. Cette situation est rare dans les systèmes colloïdaux, mais il se trouve précisément que les argiles sont des exemples de colloïdes pour lesquels la charge provient de substitutions de cations situés à l'intérieur du réseau par des cations de même taille et de valence inférieure : ce déficit de charges positives est à l'origine d'une charge négative de surface (Fig. 8), responsable de propriétés inhabituelles des mélanges argile/eau qui ne sont généralement pas rencontrés dans les systèmes colloïdaux. La manifestation la plus notable et la plus importante de ces propriétés inhabituelles est que cette charge ne peut pas être modifiée par les ions et molécules contenu dans la phase aqueuse dans laquelle la particule est immergée : cette *charge* est dite *permanente*.

Charge variable des oxydes

Les situations les plus classiques sont celles où la charge est créée par l'adsorption préférentielle de certains ions à la surface de la particule. Cette surface réagit avec la solution aqueuse. Dans ce cas, la charge n'est pas figée : elle varie en fonction de la présence et de la concentration de ces ions de la solution. Cette charge est dite *variable*. C'est le cas des oxydes. Les surfaces cristallines des oxydes présentent généralement des sites actifs d'adsorption, car la valence des atomes d'oxygène qui sont exposés à la surface n'est pas complètement compensée comme elle l'est à l'intérieur du cristal. Ces surfaces sont faites de « liaisons brisées ». Pour les oxydes, la valence libre de ces oxygènes de surface peut être compensée par la chimisorption de protons H$^+$. Plus la solution s'acidifie, plus la quantité de protons chimisorbés augmente, plus la

[3] L'intensité de ces forces est proportionnelle au carré du potentiel zêta.

charge de surface devient positive (Fig. 9). Plus la solution est alcaline, plus les sites « oxygène » de surface relâchent des protons H^+ qui réagissent avec les hydroxyles OH^- de la solution pour former des molécules d'eau, plus la charge de surface devient négative. On parle alors de *propriétés acido-basiques de la surface* : celles-ci sont différentes d'un oxyde à l'autre, voire même entre plusieurs faces cristalline d'une même particule.

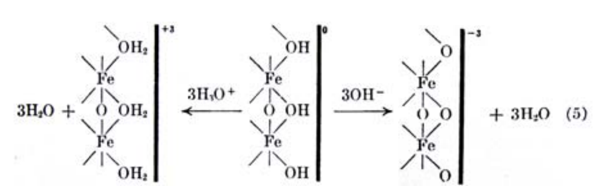


Fig. 9 – Représentation schématique de l'origine de la charge de surface de particules d'oxydes de fer. La fixation de protons sur les sites hydroxyles -OH de surface conduit à une charge positive de surface $-OH_2^+$. La désorption de protons conduit au contraire à une charge négative de surface $-O^-$. D'après Parks et De Bruyn, 1962.

Charge variable des argiles

On comprend mieux pourquoi la vitesse des oxydes dans une solution aqueuse soumis à un champ électrique varie avec le pH et pourquoi ce n'est pas (ou peu) le cas pour les argiles. Sur les grandes faces basales des argiles, le sommet des tétraèdres de silice de la couche tétraédrique est tourné vers l'intérieur du feuillet. Les trois sommets restant sont liés aux sommets des tétraèdres voisins et forment une surface plane d'oxygènes dont la valence est complète (chaque oxygène O^{2-} est lié à 2 atomes de silicium Si^{4+}, tandis que chaque atome Si^{4+} est entouré de 4 oxygènes O^{2-}) : elle ne constitue pas une surface de liaisons brisées et est peu réactive. En revanche, en bordure de feuillet, la structure cristalline plane est interrompue : les liaisons des couches octaédriques et tétraédriques sont rompues sur les bords. Le bord est donc une surface « de type oxyde » à charge variable et sa réactivité est très différente de celle des grandes faces à charge permanente. Pour la plupart des argiles, ces bords représentent un faible pourcentage de la surface totale de la particule : la mobilité électrophorétique des argiles varie peu avec le pH. Mais elle varie (Fig. 7).

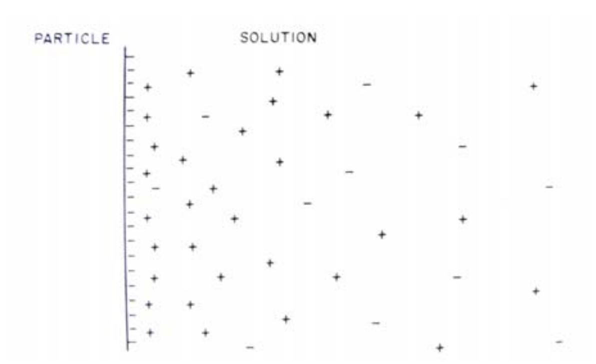


Fig. 10 – Représentation schématique de la distribution atmosphérique des contre-ions au voisinage d'une surface chargée négativement dans la couche diffuse de Gouy. Ce nuage de contre-ions gouverne les interactions entre particules. D'après Van Olphen, 1963.

Double couche électrique

Dans une dispersion de colloïdes dans un liquide, la charge électrique de surface d'une particule doit être compensée afin d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble. Cet équilibre électrique est représenté par le concept de *double couche* électrique. Afin de compenser la charge de surface d'une particule, la double couche, composée de la superposition d'une première *couche compacte de Stern* (**Stern, 1924**) et d'une deuxième *couche diffuse de Gouy*, (**Gouy, 1910 ; 1917 ; Chapman, 1913**) contient une quantité équivalente de charges ioniques qui s'accumulent dans le liquide à proximité de la surface : les ions accumulés de charge opposée sont appelés contre-ions. En chimie des colloïdes, la question centrale est la suivante : quelle est l'organisation spatiale des contre-ions à proximité de la surface ?

Couche diffuse de Gouy

Les contre-ions sont attirés par la charge opposée de surface. Simultanément, ils ont tendance à diffuser vers l'intérieur de la solution, où leur concentration est plus faible. Cette situation est similaire à l'atmosphère terrestre, dans laquelle les molécules de gaz sont soumises à la compétition entre la gravité et la diffusion. L'équilibre de cette compétition donne lieu à une distribution des molécules de gaz dans laquelle leur concentration décroît graduellement avec la distance à la surface de la terre. Cette distribution est appelée une distribution « atmosphérique ». Le même type de distribution régit la configuration spatiale des contre-ions de la double couche : leur concentration à proximité de la surface est élevée et elle décroît avec la distance à la surface (Fig. 10). Ce caractère diffus de l' « atmosphère » de contre-ions a été reconnu par **Gouy 1910** et **Chapman 1913**, qui furent les premiers à présenter une théorie sur la distribution des contre-ions. L'atmosphère de contre-ions est souvent appelée la couche diffuse ou la couche de Gouy. Pour être plus précis, la couche diffuse ne consiste pas seulement en un excès d'ions de charges opposées. Simultanément, il existe un déficit d'ions de même charge au voisinage de la surface, ces ions étant repoussés par la particule. On parle ainsi d'adsorption de contre-ions et d'adsorption négative de co-ions.

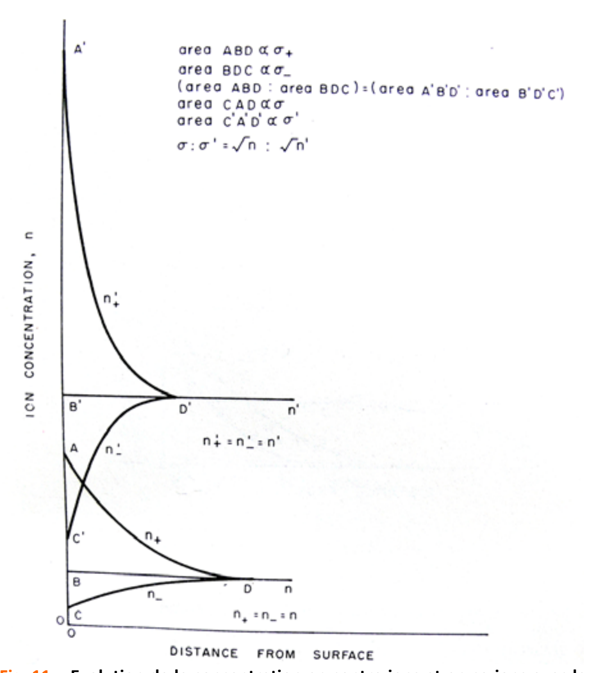


Fig. 11 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge variable de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.

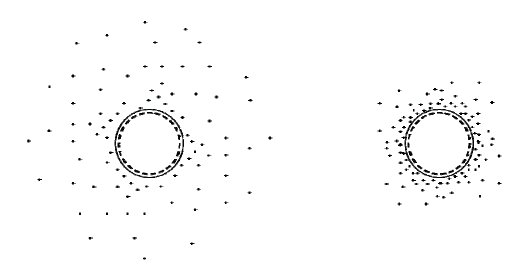


Fig. 12 – Représentation schématique de l'épaisseur de la couche diffuse en fonction de la concentration en électrolyte. A gauche, lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur de la couche diffuse est importante. A droite, si la concentration en électrolyte augmente, le nuage de contre-ions et de co-ions est comprimé contre la surface.

Approximate "Thickness" of the Electric Double Layer as a Function of Electrolyte Concentration at a Constant Surface Potential

Concentration of ions of opposite charge to that of the particle, mmol/dm³	"Thickness" of the double layer, Å	
	Monovalent ions	Divalent ions
0.01	1000	500
1.0	100	50
100.	10	5

Fig. 13 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée. D'après Van Olphen, 1963.

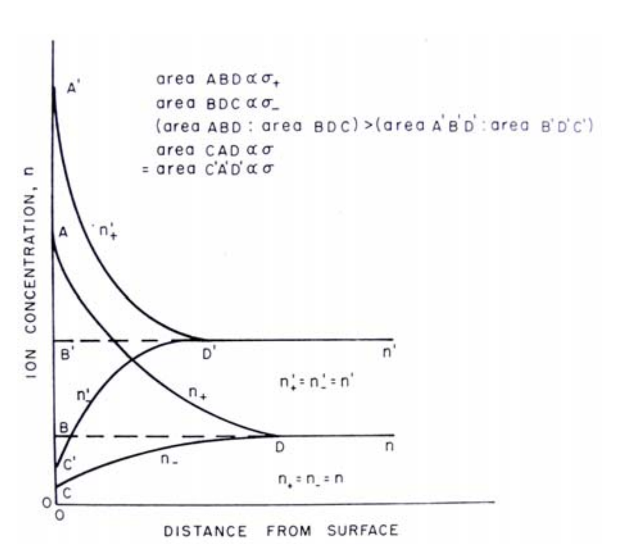


Fig. 14 – Evolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée pour deux concentrations en électrolytes différentes. Ce cas de figure correspond à une surface à charge permanente de type oxyde. D'après Van Olphen, 1963.

L'évolution de la concentration en contre-ions et en co-ions avec la distance au voisinage d'une surface chargée est indiquée sur la Fig. 11. La diminution exponentielle de la concentration en contre-ions avec la distance est représentée par la courbe AD, tandis que la courbe CD montre l'augmentation de la concentration des co-ions avec la distance. La ligne horizontale BD est égale à la concentration de l'électrolyte à une distance infinie de la surface. La charge diffuse nette, représentée par l'aire CAD, est égale à la somme de l'excès de contre-ions (aire BAD) et du déficit de co-ions (aire CBD).

Compression de la couche diffuse et longueur de Debye

Le calcul de la distribution des ions dans la couche diffuse en fonction de la quantité d'électrolytes dans la solution montre que l'atmosphère diffuse de contre-ions est comprimée vers la surface lorsque la concentration en électrolytes augmente (Fig. 12). Le degré de compression de la couche diffuse dépend de la valence et de la concentration d'ions de charge opposée, l'influence des ions de même signe étant comparativement faible : plus la valence et la concentration en ions de charge opposée augmentent, plus la couche diffuse est comprimée.

Le paramètre qui permet d'estimer l'épaisseur de la couche diffuse est la longueur de Debye, κ^{-1}, définit par l'équation :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{(\varepsilon\varepsilon_0 RT / 2F^2 I)}$$

F est la constante de Faraday, ε est la permittivité diélectrique, ε_0 est la permittivité du vide, R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et I la force ionique. La force ionique étant :

$$I = \frac{1}{2} \Sigma z_i^2 c_i$$

z_i est la valence de l'ion i de concentration c_i.

Ainsi, pour l'eau (permittivité constante) à une température donnée, l'épaisseur de la couche diffuse ne dépend que de la force ionique : elle ne dépend pas de la nature de la particule solide ni de l'intensité de sa charge surfacique. L'ordre de grandeur typique de cette épaisseur est compris entre 1 et 100 nm : l'épaisseur de la couche diffuse et les dimensions des particules colloïdales possèdent donc la même échelle de grandeur. Des valeurs approchées sont données dans le tableau ci-contre (Fig. 13) pour des concentrations différentes d'ions monovalents et divalents. La compression de la couche diffuse est également représentée sur la Fig. 11. Elle montre l'effet de l'augmentation de la concentration en électrolytes sur l'évolution des concentrations en contre-ions et co-ions avec la distance. L'augmentation de la concentration est représentée par la ligne B'D' et la compression de la couche diffuse correspond à la diminution de ce segment B'D' par rapport au segment BD. La Fig. 14 est le tracé obtenu pour une particule à charge permanente de type argile et montre la différence avec la Fig. 11, qui correspond à une particule à charge variable de type oxyde. La différence est subtile : l'aire C'A'D' est supérieure à l'aire CAD dans le cas de la Fig. 11, tandis que ces aires, qui correspondent à la charge diffuse nette, sont égales pour la Fig. 14. Cela signifie que dans le cas des particules à charge variable, l'augmentation de la concentration en électrolyte entraîne une augmentation de la charge de surface. La charge variable varie non seulement avec le pH mais aussi avec la concentration en électrolytes. Nous verrons pourquoi par la suite.

Couche compacte de Stern

Molécules d'eau à la surface des oxydes

Sur les surfaces de type oxyde, les deux ou trois couches d'eau physisorbées adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée (Fig. 15), responsable de l'hydroxylation de surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène avec un ordre analogue à celui qui existe dans la glace et qui persiste à

température ambiante (**Jolivet et al., 1994**). L'arrangement des couches d'eau disparaît avec la distance à la surface. C'est au-delà d'une distance de quelques angströms selon la nature de l'oxyde que l'on retrouve le comportement de l'eau liquide (**Berube et De Bruyn, 1968b**). De grandes quantités d'eau peuvent participer à la solvatation d'une surface. La taille hydrodynamique des particules (mesurée par diffusion élastique de la lumière) est souvent largement supérieure à la taille déterminée par microscopie électronique ou par diffraction des rayons X. Ainsi, des particules d'oxyde de fer v-Fe_2O_3 d'un diamètre de 8 nm mesuré par microscopie et diffraction, possèdent en suspension à pH = 2 (surface positivement chargée) un diamètre hydrodynamique de l'ordre de 14 nm. Dans ces conditions, une couche d'eau de 3 nm d'épaisseur, soit 10 molécules d'eau environ, est donc entraînée par les particules dans leur mouvement dans la suspension.

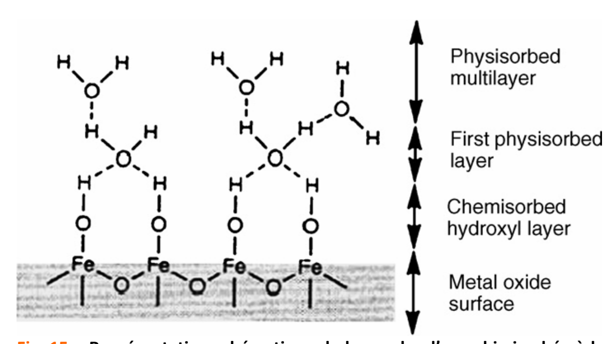


Fig. 15 – Représentation schématique de la couche d'eau chimisorbée à la surface des oxydes et des premières couches d'eau physisorbées, fortement ordonnées et reliées entre elles et à la surface par des liaisons hydrogènes. D'après Tsui et al. 2007.

Molécules d'eau à la surface des argiles

L'épaisseur de la couche d'hydratation, fortement structurée à la surface des particules, est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est élevée. La polarité des grandes faces des argiles étant plus faible que celle des oxydes, leurs affinités avec l'eau est plus faible et l'épaisseur de la couche de solvatation est inférieure à celle des oxydes. L'étude quantitative de diverses argiles (**Fripiat et al., 1982**) montre que l'effet de la surface se limite statistiquement aux trois premières couches de molécules d'eau, soit une épaisseur d'un nanomètre environ. Dans cette couche de solvatation, la dynamique de l'eau est ralentie, mais au-delà l'eau retrouve ses propriétés thermodynamiques et dynamiques caractéristiques de l'eau « volumique » (**Van Damme, 2002**).

Plan externe de Helmoltz (OHP)

Cette eau de solvatation constitue la *couche compacte de Stern*. Ses caractéristiques (épaisseur, constante diélectrique…) sont difficiles ou impossibles à déterminer expérimentalement. La zone de transition entre les couches d'eau ordonnées, dont au moins les premières sont fortement fixées sur la surface, et l'eau « liquide » est caractérisée par une zone de déstructuration de l'eau. De même que pour les ions en solution, les molécules d'eau de cette zone se trouvent sous l'influence de forces compétitives, celles dues à l'orientation imposée par la surface de la particule et celles dues aux autres molécules voisines dans la solution. C'est dans cette zone que la viscosité de l'eau est minimale et que s'effectue le « glissement » ou le « cisaillement » de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. Cette zone peut être grossièrement assimilée à un plan identifié comme le *plan externe de Helmoltz* (OHP, *Outer Helmoltz Plane*) représenté schématiquement sur la Fig. 16.

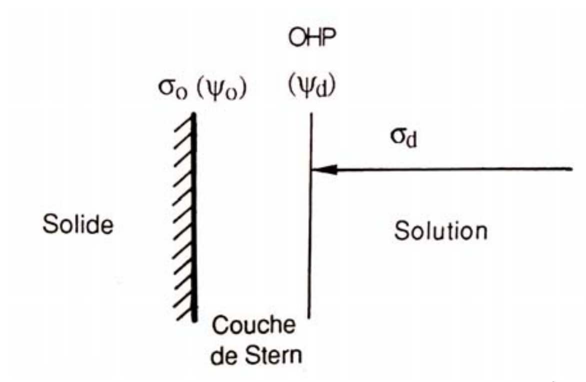


Fig. 16 – Représentation schématique du plan externe de Helmoltz (OHP) qui marque la séparation entre la couche de Stern et la couche diffuse. Cette zone, où la viscosité de l'eau est minimale, constitue le plan de glissement de la solution aqueuse lorsque la particule s'y déplace. D'après Jolivet et al., 1994.

Adsorption spécifique d'ions dans la couche compacte de Stern

Ions inertes ou indifférents

Généralement, les ions ne peuvent pas pénétrer dans la couche compacte de Stern en raison de l'organisation des molécules d'eau au voisinage de la surface. Les ions sont alors dits *inertes* ou *indifférents*. En première approche, la couche de Stern apparaît comme une couche d'eau vide d'ions, les contre-ions *indifférents* s'adsorbant à la surface sous la forme d'une couche diffuse à partir et au-delà du plan externe de Helmoltz. Cette représentation correspond au *modèle de double couche* (Fig. 17). Dans la couche de Stern, le potentiel électrique diminue de manière linéaire avec la distance d'une valeur ψ_o à la surface à une valeur ψ_d correspondant au potentiel zêta au niveau de l'OHP. Au-delà du plan externe de Helmoltz, le potentiel diminue selon une loi exponentielle avec la distance, à l'image de la concentration des ions dans la couche de Gouy.

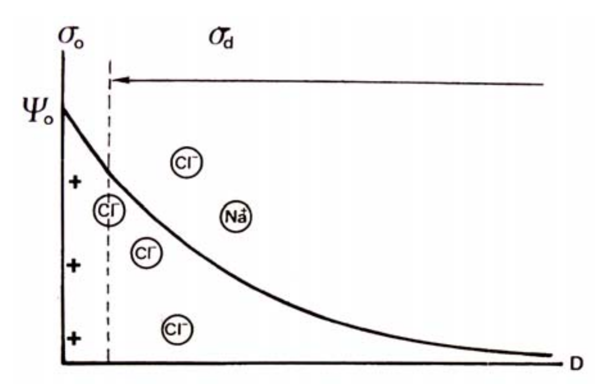


Fig. 17 – Représentation schématique de la variation du potentiel électrique avec la distance lorsque les ions présents dans la solution ne pénètrent pas dans la couche de Stern (modèle de la double couche). D'après Jolivet et al., 1994.

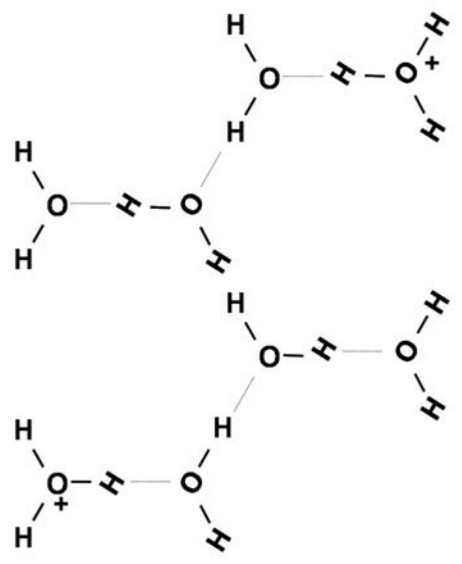


Fig. 18 – Représentation schématique de la grande mobilité du proton dans l'eau par déplacement de la liaison hydrogène. Pour les mêmes raisons, la diffusion des hydroxyles OH- est très grande également.

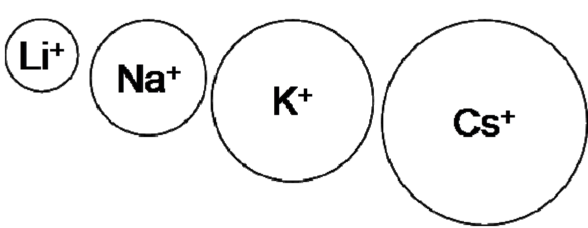


Fig. 19 – L'affinité d'un ion monovalent avec l'eau augmente au fur et à mesure que sa taille diminue. Les petits ions Li^+ (r = 0.060 nm) et Na^+ (r = 0.095 nm) ont pour cette raison une grande énergie d'hydratation. Ils sont dits structurants. Les gros ions K^+ (r = 0.133 nm) et Cs^+ (r = 0.169 nm) ont au contraire une faible énergie d'hydratation. Ils sont dits brisants. Les premiers pénètrent dans la couche de Stern des oxydes, les deuxièmes dans celle des argiles.

Cependant, certains ions présentent des affinités particulières avec les surfaces minérales et sont capables de pénétrer plus ou moins facilement dans cette couche compacte et très structurée de molécules d'eau : ils modifient profondément les propriétés de surface et les interactions entre particules. De manière générale, les ions multivalents pénètrent dans la couche de Stern et ne sont pas indifférents. Pour les ions monovalents, la situation est plus complexe.

Le proton

Les protons et hydroxyles possèdent la plus grande facilité à se déplacer dans la couche compacte de Stern grâce à leurs facultés à se « télétransporter » dans le liquide par déplacement de la liaison hydrogène (Jolivet et al., 1994). La diffusion des protons H^+ et des ions hydroxyles OH^- dans l'eau est beaucoup plus rapide que celle des autres ions. Cette particularité résulte de l'association des molécules d'eau par liaison hydrogène. Au sein de la liaison hydrogène entre deux molécules, l'atome d'hydrogène peut occuper deux positions d'énergie minimum, voisines chacune de l'un des atomes d'oxygène. Ces deux positions sont séparées par une faible barrière de potentiel que l'hydrogène peut traverser par effet tunnel (Fig. 18). L'existence d'un réseau de liaisons hydrogène dans toute la phase liquide, y compris dans la couche de solvatation des particules, permet la diffusion facile des ions H^+ et OH^- vers la surface des oxydes. Ils participent à des réactions chimiques sur les sites hydroxylés sans que la structuration particulière de l'eau au voisinage de la surface ne soit une gêne à leur déplacement (Fig. 9). De ces deux ions, seul le proton est réellement chimisorbé pour créer un site de surface -OH ou $-OH_2^+$. Les ions OH^- déprotonent des ligands de surface et forment de l'eau. Les propriétés acido-basiques des oxydes résultent ainsi de l'échange de protons entre la surface solvatée et l'eau. Les protons et hydroxyles sont responsables de la charge variable des oxydes, donc du potentiel électrostatique exercé par cette charge. Ils sont nommés IDP : Ions Déterminant le Potentiel. Pour être plus précis, on devrait dire que ce sont des ions déterminant la charge de surface.

Ions monovalents structurants ou brisants, surfaces structurantes ou brisantes

Plus les ions monovalents sont petits, tels que Na^+ ou Li^+, plus ils sont capables de « fixer » des molécules d'eau autour d'eux, autrement dit plus ils sont hydratés. Inversement, les gros ions monovalents tels que Cs^+ ou K^+ sont faiblement hydratés (Fig. 19). Entre les premiers et les deuxièmes, la faculté à pénétrer dans la couche de Stern est très différente. Curieusement, cette faculté est inversée pour les surfaces à liaisons brisées des oxydes métalliques et pour les surfaces à charges permanentes des argiles. Pour les surfaces de type oxyde (y compris les bords des argiles), les ions faiblement hydratés ne peuvent pénétrer dans la couche d'eau fortement structurée au voisinage de la surface : ils ne peuvent s'approcher de la surface au-delà du plan externe de Helmoltz.

Fig. 20 – Relation entre la chaleur d'immersion d'une surface et la séquence d'adsorption $Li^+ – Na^+ – K^+ – Cs^+$. D'après Dumont et al, 1990a.

Relation between the Heat of Immersion of a Surface and the Experimental Adsorption Sequence of the Alkali Metal Cations

Solid	Heat of immersion (J/m^2) (19)	Schematic sequence	Investigators
AgI	Low	$Cs^+ > Li^+$	Bijsterbosch–Lijklema (20)
Hg	Low	$Cs^+ > Li^+$	Grahame (9)
C (graphite)	0.048–0.056	$Cs^+ > Li^+$	Kolthoff (21)
SiO_2 (amorphous)	0.088–0.182	$Cs^+ > Li^+$	Tadros–Lijklema (22)
TiO_2	0.550	$Li^+ > Cs^+$	Bérubé–de Bruyn (13)
			Sprycha (23)
			Yates–Healy (24)
Fe_2O_3	0.530	$Li^+ > Cs^+$	Breeuwsma–Lijklema (5)
			Dumont–Watillon (4)
Al_2O_3	0.773	$Li^+ > Cs^+$	Weiser (25)
			Dumont *et al.* (26)

Au contraire, les ions de petites tailles à forte énergie d'hydratation (Li^+ et Na^+) manifestent une affinité particulière pour la couche de solvatation des oxydes. Ce sont eux qui pénètrent le plus facilement dans la couche compacte de Stern des oxydes métalliques, car ils ont tendance à préserver l'ordre local de cette zone. Les molécules d'eau, peu mobiles au voisinage de la surface, compensent leur perte d'entropie par une augmentation de l'énergie de liaison avec les cations les plus fortement hydratés. Les alcalins, par exemple, sont adsorbés sur les surfaces d'oxydes négativement chargées selon la séquence (**Berube et De Bruyn, 1968b ; Dumont et al 1990a**) :

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$$

Pour les argiles de type 2 :1 au contraire, l'affinité pour la surface de ces cations suit l'ordre inverse (**Bergaya et al., 2006**):

$$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

Cette préférence est d'autant plus marquée que la charge du feuillet est importante et que les substitutions sont tétraédriques.

Pour comprendre cette inversion, il faut s'intéresser à la fois à la structure de l'eau au voisinage des ions et au voisinage des surfaces. Un ion en solution interagit avec les molécules d'eau, ce qui conduit à une modification de la structure locale du solvant. Si les forces entre l'ion et les molécules d'eau sont plus grandes que celles entre deux molécules d'eau, l'ion modifie la structure primitive de l'eau par la rupture de liaisons hydrogène et la réorganisation de nombreuses couches de solvant autour de lui selon une structure complètement différente de celle qui existe dans le liquide pur (**Jolivet et al., 1994**). Un tel comportement est caractéristique des plus petits ions monovalents, comme Na^+ mais surtout Li^+, et de tous les ions multivalents. Ces ions sont dits *structurants*. Inversement, les ions monovalents de plus grande taille, comme K^+ mais surtout Cs^+, développent avec l'eau des interactions suffisamment fortes pour rompre localement les liaisons hydrogènes, mais ils ne parviennent pas à remobiliser autour d'eux une sphère d'hydratation importante. La perte de la structure primitive de l'eau n'est pas compensée par une restructuration des molécules d'eau autour de l'ion. Ces ions sont dits *déstructurants* ou *brisants*. Si l'on considère les interactions entre anions et cations, bien que les forces électriques soient les plus importantes, des forces de nature entropique à très courte distance, liée à la structuration de l'eau autour de chacun des ions, peuvent se surimposer aux interactions électriques (**Dumont et al, 1990a ; Frank, 1964**). Ces forces de nature entropiques sont attractives si les ions exercent le même effet structurant ou déstructurant sur les molécules d'eau avoisinantes, répulsives dans le cas inverse. Le même mécanisme gouverne les interactions entre un ion et une surface, considérée alors comme un « macroion » capable d'intensifier ou de briser la structure de l'eau à son voisinage (**Dumont et al, 1990a ; Berube et De Bruyn, 1968b**). Ainsi les ions structurants seront plus adsorbés sur les surfaces structurantes, tandis que les ions brisants préfèreront les surfaces brisantes. De la même manière que les ions structurants possèdent une grande énergie d'hydratation, il existe un parallèle entre le pouvoir structurant des surfaces et leur chaleur d'hydratation. Cela équivaut à dire que les ions qui ont une grande énergie d'hydratation seront plus adsorbés par les surfaces à grande énergie d'hydratation, et inversement. Les surfaces qui présentent une faible chaleur d'hydratation présentent la séquence (Cs+>Li+) typique de l'effet brisant, tandis que les surfaces de grandes chaleurs d'immersion présentent la séquence (Li+>Cs+) typique de l'effet structurant (Fig. 20). La transition entre les deux comportements correspond à des chaleurs d'immersion comprises entre 0.3 et 0.4 J/m^2. Les argiles 2 :1 ont une faible chaleur d'immersion en comparaison des oxydes de fer et d'aluminium. Les gros ions (Cs+, K+) pénètrent dans la couche compacte de Stern des argiles 2 :1, tandis que les petits ions (Na+, Li+) pénètrent dans celle des oxydes de fer et d'aluminium.

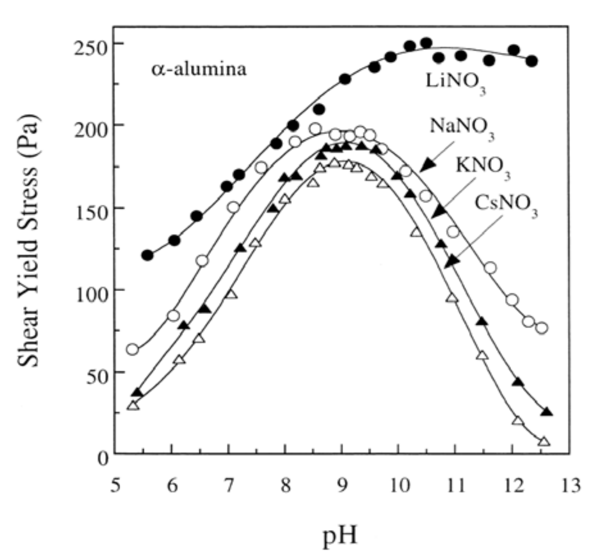


Fig. 21 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al., 2000.

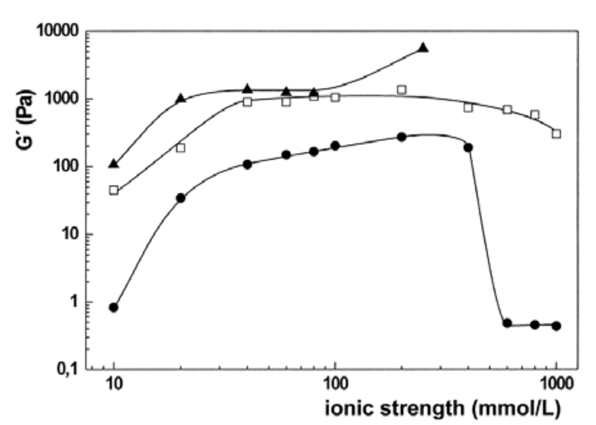


Fig. 22 – Module d'élasticité de suspensions de montmorillonite (argile gonflante) en présence de NaCl (●), KCl (□), CsCl (▲). D'après Abend et Lagaly, 2000.

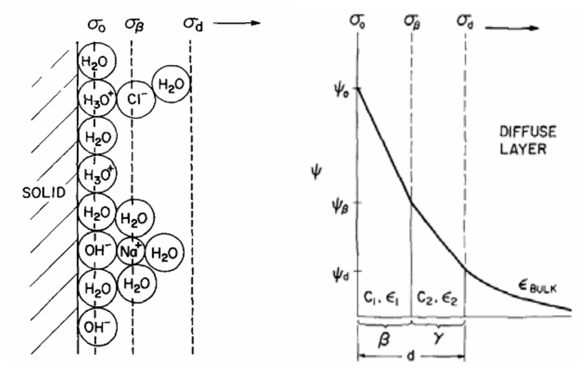


Fig. 23 – Prise en compte de l'adsorption spécifique d'ions dans la couche de Stern à la base du modèle de la triple couche. A gauche : Représentation schématique de l'interface d'un oxyde montrant la position sur un plan idéal (situé entre la surface et le plan externe de Helmoltz) de contre-ions ayant pénétrés dans la couche de Stern. A droite : représentation schématique de la distribution de la charge sur un surface plane idéalisée et diminution du potentiel avec la distance. D'après Davis et al. (1978).

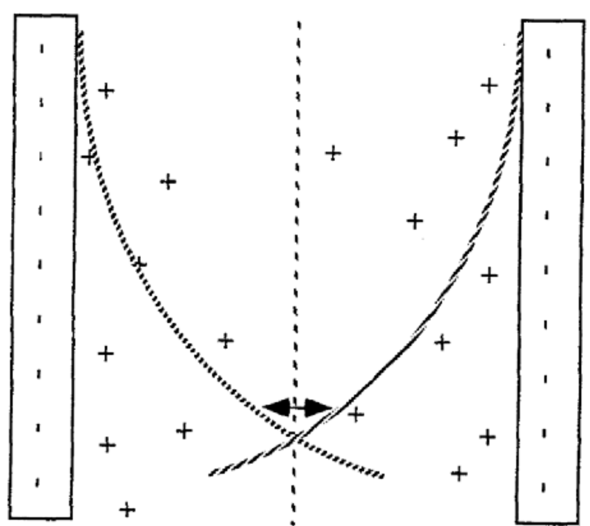


Fig. 24 – Représentation schématique du recouvrement des couches diffuses de deux surfaces chargées qui se font face et de la force répulsive osmotique qu'il provoque. D'après McBride (1997).

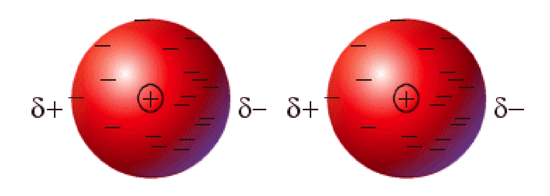


Fig. 25 – La répartition des électrons dans un atome n'est pas uniforme, de sorte que chaque atome comporte à chaque instant un pôle + et un pôle -. Lorsqu'un second atome s'approche à faible distance, ces pôles instantanés interagissent et les atomes s'attirent : il s'agit de la principale contribution aux forces de Van der Waals, dont l'intensité croît très rapidement quand la distance entre atomes diminue.

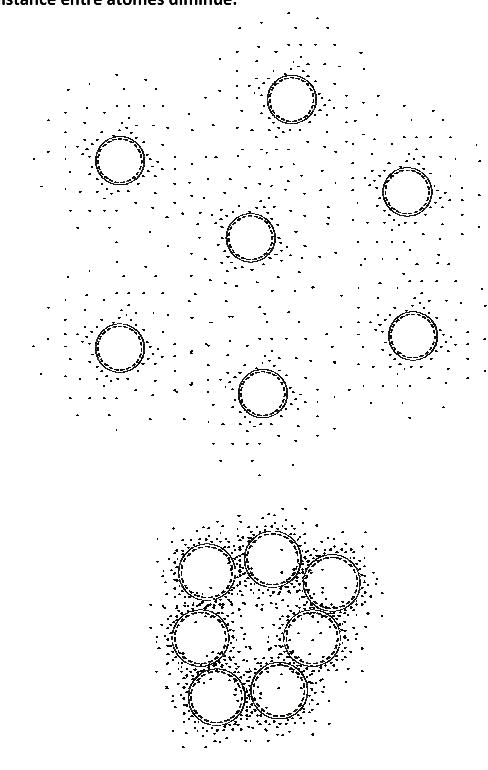


Fig. 26 – Haut : lorsque la concentration en électrolyte est faible, l'épaisseur des nuages de contre-ions qui entourent des particules chargées est suffisamment importante pour empêcher les particules de se rapprocher. Bas : lorsque concentration en électrolyte est élevée, le nuage de contre-ions est comprimé à la surface des particules : les surfaces peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que la force de Van der Waals fasse coaguler les particules.

L'ordre d'inversion de préférence à l'égard des cations monovalents se traduit directement par une inversion des propriétés macroscopiques des mélanges oxydes/eau et argile/eau en fonction de la présence d'ions structurants ou brisants* (Fig. 21 et Fig. 22). Pour un oxyde d'aluminium (Fig. 21), à concentration en électrolyte équivalente, la contrainte d'écoulement est plus importante en présence d'ions structurants (Li, Na) qu'en présence d'ions brisants (K, Cs). Inversement, le module élastique d'une suspension argileuse (Fig. 22) est plus élevé en présence d'ions brisants (Cs, K), qu'en présence d'ions structurants (Na). En d'autres termes, les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern ont un pouvoir coagulant supérieur. Ils forment un écran de charges opposées à la charge de surface : tout se passe comme si les contre-ions situés dans la couche diffuse « voyaient moins » la charge de surface. Le potentiel zêta et les interactions répulsives entre particules sont diminués. Le modèle de la triple couche de Davis et al. (1978) affine le modèle de la double couche en prenant en compte ces phénomènes d'adsorption spécifique dans la couche de Stern (Fig. 23).

1.3. Interactions entre particules

Dans une dispersion de particules colloïdales dans l'eau, des forces attractives et répulsives (Van Damme, 2002) sont en compétition et définissent la nature des interactions entre les particules. Si les forces attractives l'emportent, les particules s'agrègent. Dans le cas inverse, les particules se repoussent et restent dispersées.

Force répulsive osmotique

Lors de la rencontre de deux particules de même charge, leurs couches diffuses se recouvrent (Fig. 24). Il s'en suit une force répulsive qui s'oppose à l'interpénétration des atmosphères de contre-ions identiques. Cette force répulsive est de nature entropique. Le recouvrement des couches diffuses augmente la concentration en contre-ions dans tout l'espace séparant les particules. L'eau, pour qui la situation la plus favorable est toujours celle du mélange maximal, cherche à diluer cet espace localement trop riche en ions. Elle afflue entre les surfaces pour homogénéiser la solution et provoque l'écartement des particules : cette « pression osmotique » est responsable de la force répulsive de double couche.

Force attractive de Van der Waals

Pour s'opposer à cette force répulsive, il existe une force toujours présente et toujours attractive : la force de Van der Waals. L'universalité de cette force quelque soit les matières, les particules et les surfaces considérées tient à l'universalité du phénomène dont elle tire leur origine : les fluctuations du nuage électronique autour du noyau de l'atome (Fig. 25). Un atome est constitué d'un très petit noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons en mouvement chargés négativement. Si l'on pouvait prendre une sorte de photographie instantanée du système, on noterait que les électrons ne sont pas uniformément répartis autour du noyau : il se crée donc à chaque instant un pôle positif et un pôle négatif distincts – un dipôle instantané. Lorsque deux atomes se trouvent à une distance inférieure au nanomètre (dix fois la taille d'un atome en gros), le dipôle instantané de l'un interagit avec celui de l'autre. Il en résulte une force attractive n'agissant qu'à très courte portée : c'est la principale origine des forces de Van der Waals, qui s'exercent également entre molécules. Leur intensité devient très forte à courte distance : deux surfaces idéalement planes à l'échelle moléculaire colleraient ainsi instantanément si elles étaient mises en contact. Afin de rivaliser avec la force répulsive de double couche, l'intensité de cette attraction doit être du même ordre de grandeur. A première vue, les forces de Van der Waals peuvent sembler trop faibles dans la mesure où elles sont de très courte portée et qu'elles décroissent très rapidement avec la distance pour une paire d'atome : l'énergie attractive est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance de séparation. Il faudrait donc pouvoir amener les

particules à des distances extrêmement faibles pour que l'intensité de ces forces soit suffisante pour rendre le bilan attractif. Toutefois, cette attraction entre des paires d'atomes est additive. Ainsi l'attraction entre deux surfaces contenant un très grand nombre d'atomes est égale à la somme de toutes les forces attractives entre chaque atome d'une particule et chaque atome de l'autre particule. La somme de ces interactions mène non seulement à une force totale plus grande mais aussi à une diminution moins rapide avec l'augmentation de la distance. Pour deux surfaces suffisamment larges, l'énergie attractive décroît avec le carré de la distance.

Compression de la couche diffuse et bilan des forces

De manière qualitative, le bilan des forces peut s'expliquer de la manière suivante. Les forces de Van der Waals ne sont efficaces que si les particules sont suffisamment proches, de l'ordre de quelques nanomètres environ. Lorsque la solution est très diluée, l'épaisseur de la couche diffuse de contre-ions est de l'ordre de 100 nanomètres. Elle empêche les particules de s'approcher à une distance suffisamment faible pour être soumises efficacement à l'attraction de Van der Waals : les particules se repoussent fortement. Si la concentration en électrolyte augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée, et les particules peuvent s'approcher à une distance suffisante pour que l'intensité des forces de Van der Waals dépasse celle des forces répulsives de double couche : les particules s'agglomèrent (Fig. 26).

Adsorption de contre-ions dans la couche de Stern et bilan des forces

Lorsque deux particules se rapprochent et que leurs couches diffuses s'interpénètrent, l'augmentation de la concentration en ions est d'autant plus grande que leur charge de surface est élevée. Plus la charge de surface est importante, plus la pression osmotique est grande, et inversement : ainsi les surfaces non chargées, en l'absence de nuages de contre-ions, s'attirent irrémédiablement sous l'effet des forces de Van Der Waals. Les contre-ions qui pénètrent dans la couche de Stern font écran à la charge de surface. Pour un ion situé dans la couche diffuse, tout se passe comme si la charge de surface diminuait. Les contre-ions présents dans la couche de Stern diminuent à la fois le potentiel de Stern et la concentration en ions dans la couche diffuse. Lorsqu'un électrolyte est ajouté à une suspension colloïdale, l'intensité de la force répulsive osmotique est d'autant plus réduite que les contre-ions sont capables de pénétrer dans la couche diffuse (Fig. 23).

Théorie DLVO : osmose vs. Van der Waals

Sous l'effet des forces répulsives osmotiques, les particules se repoussent. De l'énergie doit être apportée pour rapprocher les particules à une certaine distance. Cette quantité de travail est l'énergie répulsive ou le potentiel répulsif à une distance donnée. Lorsque le potentiel répulsif V_R est tracé en fonction de la distance, une courbe de potentiel est obtenue. Le potentiel répulsif décroît de manière exponentielle avec la séparation des particules. Sur la Fig. 27, trois courbes de potentiel répulsif sont tracées pour une même particule mais pour trois concentrations en électrolytes différentes (faible, moyenne et élevée). En raison de la compression de la couche diffuse lorsque la concentration augmente, les forces de répulsions sont considérablement réduites. Les forces attractives de Van der Waals conduisent à un potentiel attractif V_A qui décroît avec le carré de la distance. Sur la Fig. 27, ce potentiel est tracé en fonction de la distance. Comme souligné précédemment, cette interaction attractive est indépendante du milieu et elle reste la même lorsque la concentration en électrolyte varie.

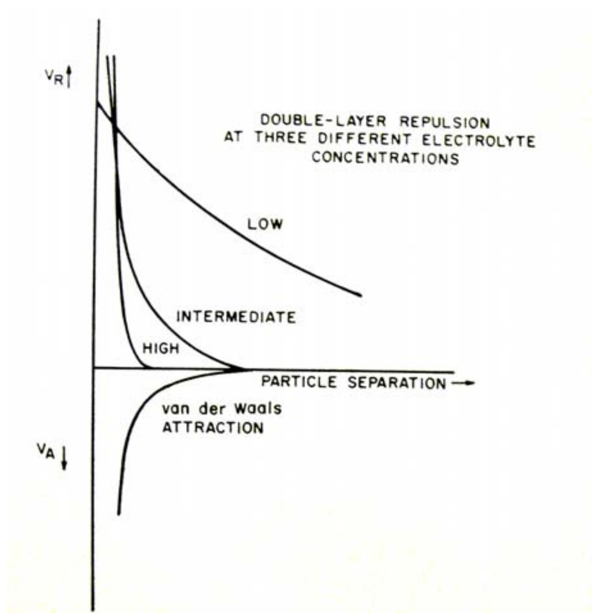


Fig. 27 – Energie répulsive V_R osmotique de double couche pour 3 concentrations différentes en électrolytes. L'energie attractive V_A de Van der Waals ne varie pas avec la concentration en électrolytes. D'après Van Olphen, 1963.

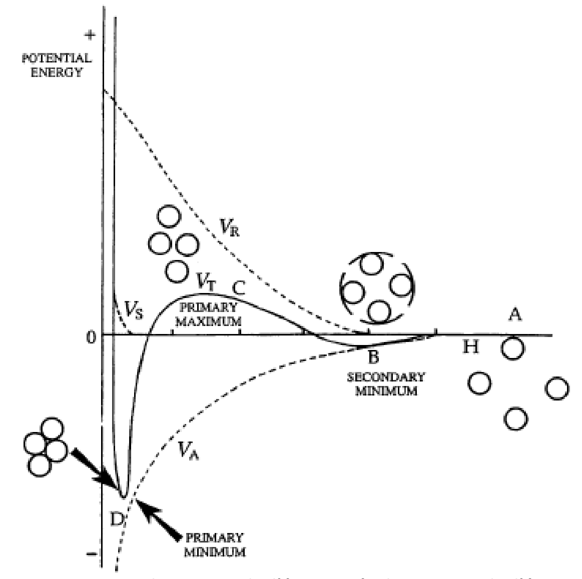


Fig. 28 – Lorsque la somme de l'énergie répulsive V_R et de l'énergie attractive V_A est tracée, l'énergie d'interaction totale V_T est obtenue (ici pour une faible concentration en sel). La courbe obtenue présente un minimum primaire très attractif lorsque les particules sont proches : les forces de Van der Waals sont alors beaucoup plus importantes que les forces répulsives osmotiques. Pour des distances plus élevées, on observe un maximum primaire : cette barrière énergétique répulsive empêche les particules de se rapprocher et de « tomber » dans le minimum primaire. Un second minimum, très léger, maintient les particules à une certaine distance les unes des autres. Sur cette courbe, l'énergie répulsive d'hydratation Vs, qui n'agit qu'à très courte distance, est aussi représentée. D'après Islam et al. 1995.

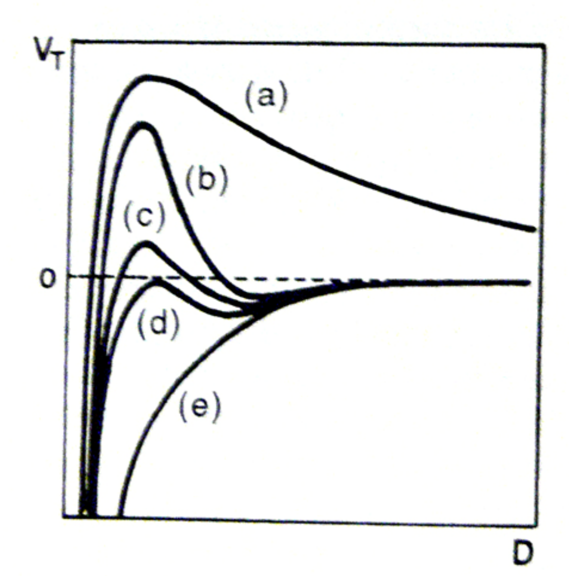


Fig. 29 – Représentation schématique de l'énergie totale d'interaction en fonction de la distance pour 5 concentrations en électrolytes différents de plus en plus élevées en allant de (a) à (e). Plus la barrière énergétique est élevée, plus le système est dispersé. Dès qu'elle disparaît, les particules floculent rapidement pour « se loger » dans le minimum primaire. D'après Jolivet et al., 1994.

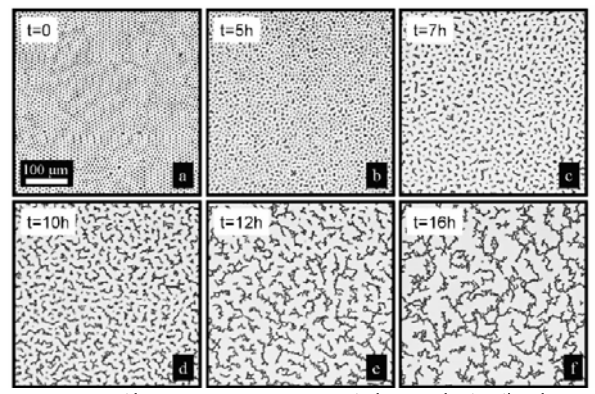


Fig. 30 – La vidéo en microscopie est ici utilisée pour étudier l'agrégation spontanée d'une couche plane de particule sous l'effet de l'agitation thermique. D'après Masschaele et al. (2009).



Fig. 31 – Une boue d'argile dispersée a été coulée à l'état liquide. Quelques jours plus tard, la boue a gélifié et un seuil d'écoulement important est apparu.

La somme des énergies attractive et répulsive, le potentiel total V_T, est tracée sur la Fig. 28 pour une faible concentration en électrolyte. La courbe obtenue présente deux minimums, négatifs et correspondant à une interaction attractive, et un maximum, positif et correspondant à une interaction répulsive. Il apparaît clairement que le caractère attractif ou répulsif des interactions entre particules dépend de la distance de séparation. Le maximum constitue une barrière d'énergie qui empêche les particules de se rapprocher à de plus courtes distances : plus elle est élevée, plus les particules se repoussent et sont dispersées. Sur la Fig. 29, le potentiel total est tracé pour différentes concentrations en électrolytes : les courbes a, b, c, d et e sont obtenues pour des concentrations de plus en plus élevées. Il est logique que l'allure des courbes soit différente puisque l'énergie attractive reste constante tandis que l'énergie répulsive varie. Les courbes obtenues à faibles et moyennes concentrations (a, b et c) présentent un minimum d'attraction à très courte distance et un maximum de répulsion pour des distances plus importantes. Cette barrière énergétique est complètement absente pour de fortes concentrations en électrolytes : l'attraction prédomine à n'importe quelle distance et les particules coagulent rapidement.

Barrière énergétique, temps et température

Dans ce dernier cas, si deux particules se rapprochent grâce à leur mouvement brownien, elles s'agglomèrent. La vitesse à laquelle le mécanisme d'agglomération se produit peut être calculée à partir de la théorie de la diffusion. Cette vitesse est maximale dans cette configuration et l'on parle de *coagulation rapide*. Elle ne dépend que de la diffusion, bien que l'attraction qui reste dominante à grande distance accélère légèrement le phénomène. Toutefois, même lorsque les particules se repoussent, le mouvement brownien et les collisions entre particules qui en résultent peuvent donner suffisamment d'énergie aux particules pour passer par-dessus la barrière énergétique. Si on laisse suffisamment de temps à des particules dispersées, elles finissent par s'agglomérer. Le processus de coagulation ne s'annule jamais complètement : il est ralenti à tel point que des semaines ou des mois peuvent passer avant qu'il soit perceptible. La coagulation est donc un phénomène cinétique. Dans une suspension diluée, les flocs grandissent au fur et à mesure que le temps s'écoule (Fig. 30). Dans une suspension concentrée, partant d'un état dispersé, la suspension coagule peu à peu et un seuil d'écoulement peut apparaître (Fig. 31). L'aspect cinétique est lié au mouvement brownien, donc à la température.

Force d'hydratation : une autre force répulsive

Certains colloïdes comme la silice ne sont pas déstabilisés en présence de fortes concentrations en sel, alors que, selon la théorie DLVO, les forces attractives de Van der Waals devraient être les seules à opérer. Ceci a mené à l'hypothèse qu'une autre force répulsive existe en plus de la force osmotique de double couche. Elle est appelée force structurelle du solvant. Cette force résulte de l'hydration des groupes de surface des particules ainsi que de celle des contre-ions. Lorsque deux particules se rapprochent suffisamment près, une force répulsive apparaît liée à l'énergie nécessaire pour transférer les molécules d'eau de la couche d'hydratation vers la solution, provoquant la déshydratation de la surface. Ces interactions sont de très courte portée et ne deviennent significatives que pour des séparations de moins de 10 nm. Elles sont notées V_s sur la Fig. 28.

Force de corrélation ionique : une autre force attractive

En l'absence de charge de surface, il ne peut y avoir de force répulsive osmotique. Ainsi, les feuillets de l'argile appelée kaolinite, neutres, ne se séparent pas lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Le phénomène d'osmose augmente avec la charge de surface. C'est pourquoi les feuillets des argiles appelés smectite, chargés négativement, se repoussent dans l'eau : la smectite est une argile gonflante. Mais comment expliquer que les smectites de basse

charge sont celles qui gonflent le plus ? Pourquoi les illites, qui ont une charge nettement supérieure à celles des smectites, ne gonflent pas ? Si les forces attractives de Van der Waals ne dépendent pas de la charge de surface et que les forces répulsives osmotiques augmentent avec cette charge, il faut faire appel à une autre force attractive pour répondre à ces questions. Un peu à la manière du nuage des électrons autour des noyaux des atomes, les atmosphères de contre-ions autour des particules colloïdales fluctuent. Lorsque deux surfaces chargées se rapprochent, ces atmosphères interagissent par un mécanisme analogue à celui des forces de Van der Waals, connu sous le nom corrélation ionique (Fig. 32). Cette force attractive devient notable en dessous de 4 nm. Elle augmente avec l'intensité des fluctuations, qui augmente avec la densité de charge de surface et la charge des contre-ions. Ceci explique pourquoi les smectites de fortes charges gonflent moins que celles de basses charges et pourquoi les illites ne gonflent pas.

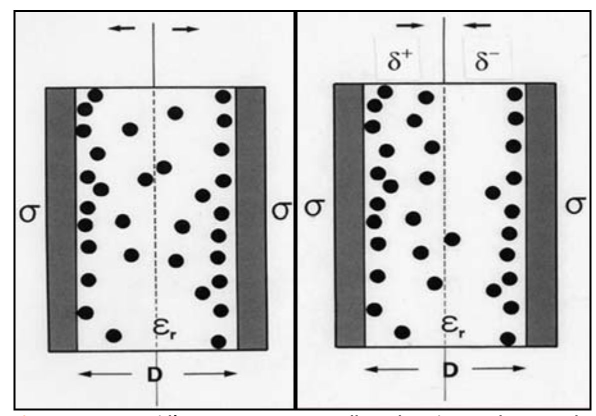


Fig. 32 – On considère souvent comme allant de soit que deux couches électriques se faisant face (ici, deux surfaces négatives associées chacune à son nuage d'ions positifs) se repoussent, pour des raisons électrostatiques. C'est le cas pour les smectites, pour lesquelles le nuage cationique confiné entre les deux surfaces chargées exerce une pression sur celles-ci qui les repousse : c'est la pression osmotique responsable du gonflement en présence d'eau (schéma de gauche). Pourtant lorsque la charge de surface de l'argile ou la valence du contre-ion augmente, le bilan électrostatique peut devenir attractif. Pour comprendre pourquoi il faut considérer l'aspect dynamique et fluctuant des ions et des molécules d'eau. Les cations entre les surfaces sont en mouvement permanent. Si en première approche, les deux moitiés d'un tel système sont bien symétriques en moyenne, une « photographie » instantanée montrerait un déséquilibre des charges entre les deux moitiés du système qui peut conduire à des interactions attractives. D'après Van Damme, 2002.

1.4. Observations macroscopiques

Vitesse de sédimentation

Lorsque les particules coagulent sous l'effet d'interactions attractives, les agglomérats formés, appelés flocs, sont visibles à l'œil nu et ils sédimentent rapidement : la suspension est déstabilisée. La suspension initiale, mélange homogène et trouble de particules dans l'eau, est séparée en un sédiment surmonté d'une solution claire et sans particule. La vitesse de sédimentation augmente avec la taille des agrégats formés. Cela est clairement visible dans une série de tubes à essais dans lesquels des quantités de sel de plus en plus importantes sont ajoutées à une même suspension d'argile (Fig. 33). Les tubes sont agités et laissés au repos pendant un temps choisi de manière arbitraire. Au bout de cette période, les solutions les plus diluées en électrolyte (à gauche de l'image) sont toujours en suspension, bien que le front de sédimentation soit de plus en plus bas à mesure que la quantité de sel augmente. Les suspensions les plus concentrées (à droite de l'image) ont sédimenté. Cet essai est appelé *test de floculation en série*. Il sert à déterminer la concentration minimale d'électrolyte qui provoque la floculation d'une dispersion colloïdale en un temps donné. Ce minimum de concentration est appelé la *concentration critique de coagulation* (c.c.c.). La c.c.c. mesurée est comprise entre une limite inférieure et une limite supérieure. Il est possible d'améliorer la précision de la mesure à l'aide d'un deuxième test où la concentration en électrolyte varie avec de plus petits écarts situés entre les limites établies précédemment. Bien que le temps soit choisi de manière arbitraire, cet essai extrêmement simple permet de comparer le pouvoir floculant de différents électrolytes sur des particules colloïdales de manière très sensible. Les résultats n'ont qu'une importance relative, pour comparer des électrolytes. Cet essai a permis de mettre en évidence le phénomène suivant : plus la valence des contre-ions augmente, plus leur pouvoir floculant augmente et plus basse est leur c.c.c. Cette règle dite de *Schulze-Hardy* est valable pour les électrolytes *inertes* ou *indifférents*, c'est-à-dire qui ne pénètrent pas facilement dans la couche de Stern. Voici l'ordre de grandeur des c.c.c observées (Van Olphen, 1963):

- 25 -150 mmol/l pour les ions monovalents
- 0,5 – 2,0 mmol/l pour les ions divalents
- 0,01 – 0,1 mmol/l pour les ions trivalents

Il faut donc environ 1000 fois plus d'ions monovalents que d'ions trivalents pour déstabiliser une suspension. Ceci explique pourquoi une poignée de chaux jetée dans l'eau trouble d'un puit permet de la clarifier (Fig. 3 et Fig. 4): le cation Ca^{2+} possède un bon pouvoir floculant vis-à-vis des colloïdes négatifs tels que les argiles. Le traitement des eaux exploite également ce principe lors du processus de coagulation floculation.

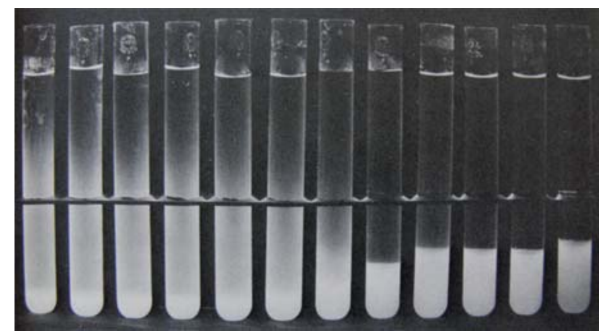


Fig. 33 – Test de floculation en série. Des quantités croissantes (de gauche à droite) de sel sont placées dans une série de tubes à essais contenant une suspension d'argile. Plus la concentration en sel augmente, plus les particules sont floculées, plus la suspension sédimente rapidement. D'après Van Olphen, 1963.

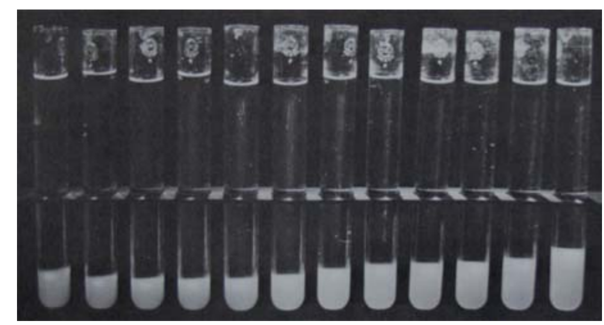


Fig. 34 – Mêmes suspensions que dans la figure précédente au bout de quelques semaines, lorsque toutes les suspensions ont sédimentées. Celles qui ont floculés et qui ont sédimenté le plus rapidement (à droite) sont celles qui présentent la plus grande hauteur de sédiment. Inversement, les suspensions les plus stables, qui ont mis le plus de temps à sédimenter (à gauche), présentent de faibles hauteurs de sédiment. D'après Van Olphen, 1963.

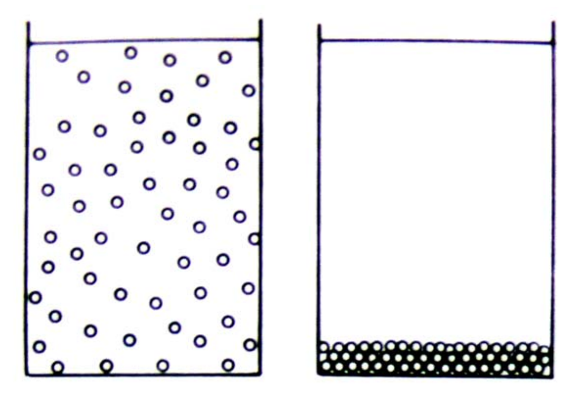


Fig. 35 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est correctement dispersée. D'après Van Olphen, 1963.

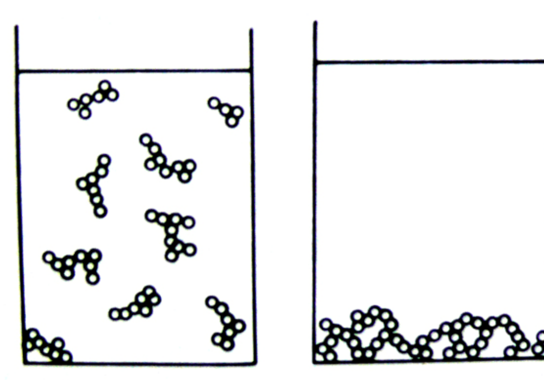


Fig. 36 – Représentation schématique du sédiment obtenu lorsque la suspension est floculée. D'après Van Olphen, 1963.



Fig. 37 – Représentation schématique des hauteurs de sédimentation obtenues pour une série de suspension d'alumine à différents pH. D'après Gürel et Altun, 2009.

Les particules en suspension sont coagulées à l'aide de sels très efficaces, appelés coagulants, contenant des cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}). Ces observations s'accordent bien avec la nature des forces attractives et répulsives en présence. D'une part, plus la valence des ions augmente, plus l'atmosphère de contre-ions est comprimée et plus les forces de répulsions osmotiques diminuent. D'autre part, les forces attractives de corrélation ionique augmentent avec la valence des contre-ions.

Concernant le pouvoir floculant des cations monovalents, la séquence est inversée pour les argiles et les oxydes de fer et d'aluminium. Pour les argiles, la ccc de ces cations augmente selon la séquence :

$$Cs^{+}<K^{+}<Na^{+}<Li^{+}$$

Ceci signifie que, pour les argiles, le pouvoir coagulant du césium est bien plus élevé que celui du lithium.

Tandis que pour les oxydes de fer et d'aluminium, elle augmente selon la séquence :

$$Li^{+}>Na^{+}>K^{+}>Cs^{+}$$

Ces séquences correspondent à l'adsorption préférentielle de ces cations dans la couche de Stern des oxydes et des argiles, déjà discutée précédemment : plus un cation pénètre facilement dans la couche de Stern, plus il « fait écran » à la charge négative de surface, plus le potentiel zêta et la concentration en contre-ions dans la couche diffuse diminuent, plus les forces répulsives osmotiques diminuent, plus son pouvoir floculant est important.

Hauteur de sédimentation

Au bout d'un temps suffisamment long, toutes les suspensions colloïdales finissent par sédimenter, y compris les dispersions stables. Dans la même série de tubes à essais utilisée pour le test de floculation en série, il est alors possible de comparer les volumes des sédiments (Fig. 34). Généralement, les suspensions floculées forment des sédiments plus volumineux que les suspensions stables : la séquence de vitesses de sédimentation suit l'ordre de la séquences des hauteurs de sédiments. Lorsque les particules individuelles d'une suspension défloculée atteignent le bas du récipient, elles peuvent glisser et rouler les unes par rapport aux autres en raison de leurs répulsions mutuelles pour se positionner dans la partie la plus basse possible. Elles forment un empilement compact (Fig. 35). Avec les suspensions floculées, au contraire, les flocs volumineux s'empilent en bas du récipient en laissant de nombreux vides à l'intérieur et entre les agglomérats (Fig. 36). La Fig. 37 représente le résultat de l'expérience pour une série de suspensions d'oxyde d'aluminium de pH différents. Le tube de droite, qui présente le sédiment le plus volumineux, correspond au Point de Charge Nulle (pH 9). En l'absence de couche diffuse, les forces attractives de Van Der Waals entraînent une floculation maximale des particules. Au contraire à pH 3 et pH 4, la dispersion est maximale en raison de la charge positive portée par les particules. Mais à pH 2, la quantité d'acide ajoutée à la suspension est telle que les particules sont partiellement dissoutes et libèrent des ions trivalents floculants.

1.5. Détermination expérimentale de la charge de surface

Proton et charge variable des oxydes

Adsorption et désorption de protons à la surface des oxydes

Quelques grammes d'oxydes ajoutés dans un verre d'eau pure forment une suspension dont le pH est différent du pH de l'eau pure*. Si ce pH est supérieur à 7, cela signifie que les particules ont fixé des protons qui se sont dissociés des molécules d'eau pour former des hydroxyles. Cette expérience peut être reproduite à partir de deux solutions acide et basique. Lorsque des particules d'oxydes sont ajoutées à ces deux solutions, les surfaces « tamponnent » l'écart de pH initial : le pH diminue dans la solution basique, il augmente dans la solution acide (Fig. 38). Dans ces suspensions, le pH évolue lentement dans la direction du Point de Charge Nulle de l'oxyde (**Tewari et McLean, 1972 ; Tewari et Campbell 1976 ; Onoda and de bruyn, 1966**). Une méthode simple pour déterminer le Point de Charge Nulle d'un oxyde consiste donc à trouver le pH pour lequel l'addition d'oxydes dans une solution ne modifie pas ce pH. Une quantité arbitraire d'oxydes est ajoutée à la solution et l'évolution du pH est mesurée. Cette procédure est répétée avec des solutions de différents pH jusqu'à ce qu'un pH soit identifié pour lequel aucune variation de pH ne se produit lorsque l'oxyde est ajouté : ce pH correspond au PCN. **Berube et De Bruyn (1968a)** proposent une variante de cette méthode consistant à ajouter à intervalles régulier des doses successives d'oxydes, en mesurant à chaque fois l'évolution du pH. Ils observent alors que chaque fois que des oxydes sont ajoutés, il se produit un décalage de pH supplémentaire. Ce comportement est illustré sur la Fig. 39. Si la quantité d'oxydes est suffisamment importante, la suspension devrait théoriquement atteindre le PCN de l'oxyde. Ce principe constitue la base du concept du titrage massique proposé par **Noh et Schwarz (1989)**. Ces méthodes simples de détermination expérimentale du PCN des oxydes sont discutées et modélisées par **Park et Regalbuto (1995)**.

L'effet de sel

Lorsque l'on place quelques grammes d'oxydes dans un verre d'eau et que l'on ajoute une quantité précise d'acide (ou de base), le pH de la suspension diminue beaucoup moins que celui d'une solution identique qui ne contient pas de particules solides*. La différence représente la quantité de protons (ou d'hydroxyles) fixés par la surface de l'oxyde. Chaque proton fixé augmente d'une charge positive la charge de surface. Inversement, chaque hydroxyle fixé augmente d'une charge négative la charge de surface. Si l'on connaît la surface spécifique de l'oxyde, les protons (ou les hydroxyles) peuvent donc être utilisés comme « instrument de mesure » de l'augmentation de la charge de surface. Toutefois, une simple mesure d'adsorption de protons (ou d'hydroxyles) ne permet pas de déduire directement la charge de surface de l'oxyde en fonction du pH : il faudrait pour cela un point de référence donnant la charge de surface à un pH donné, le pH où la charge s'annule par exemple. Une astuce pour trouver ce point de référence consiste à tirer parti de l'*effet de sel*. Si dans la suspension acide mentionnée précédemment, on ajoute du sel, le pH augmente encore. Cela signifie que dans l'eau salée, l'oxyde fixe davantage de protons que dans l'eau pure : la charge de l'oxyde augmente d'autant plus. Un mécanisme analogue se produit à pH basique, le sel favorisant l'adsorption d'hydroxyles. Cet *effet de sel* s'explique de la manière suivante. En l'absence de sel, à mesure que les protons sont chimisorbés sur la surface, celle-ci présente de plus en plus de sites chargés positivement et de moins en moins de sites chargés négativement. Les sites chargés positivement repoussent les protons restant en solution et les empêchent de se fixer sur les sites négatifs encore libres : la protonation de la surface est limitée par la répulsion des sites déjà protonés.

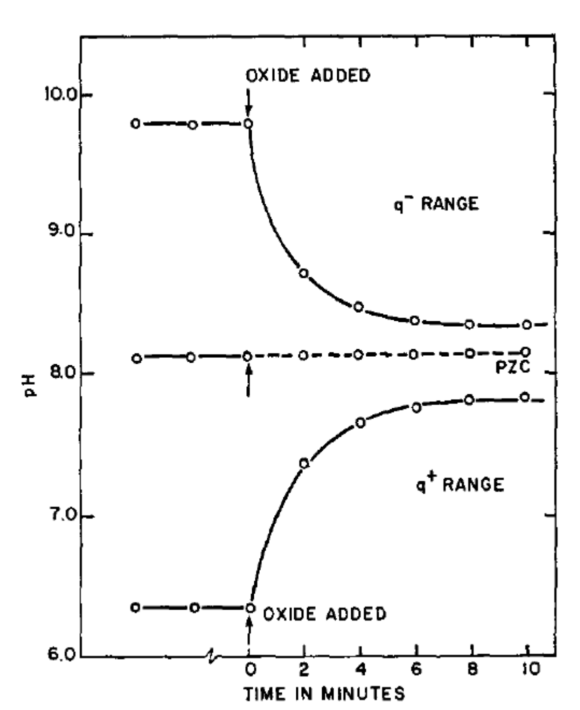


Fig. 38 – Variation du pH au cour du temps dans des solutions de différents pHs après addition d'une certaine quantité d'oxyde. A pH acide et à pH basique, le pH augmente et diminue respectivement. Au pH du Point de Charge Nulle, le pH de a suspension ne varie pas au cours du temps. D'après Tewari et Campbell 1976.

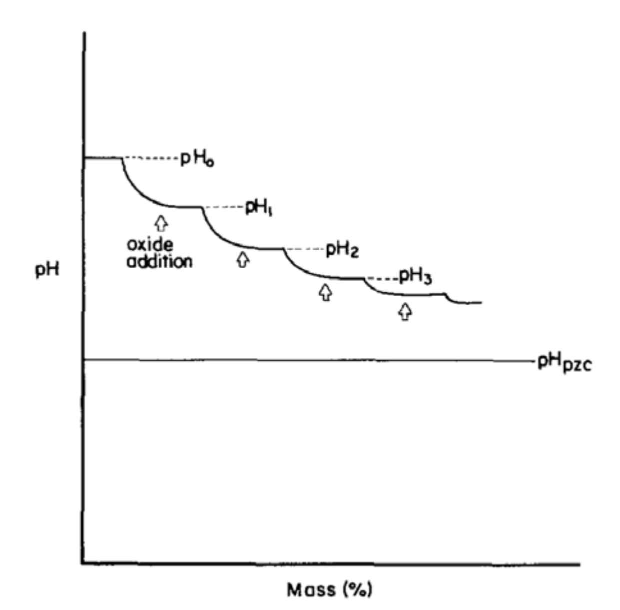


Fig. 39 – Dans une solution basique, de pH supérieur au PCN d'un oxyde, des ajouts successifs à intervalles régulier de cet oxyde sont effectués. Après chaque addition, le pH de la suspension évolue un peu plus vers le PCN de l'oxyde. D'après Noh et Schwarz (1989).

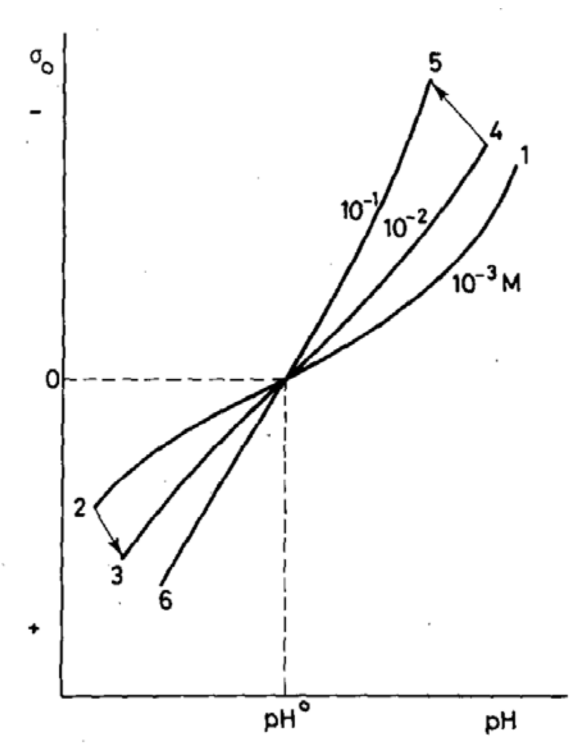


Fig. 40 – Représentation schématique de l'intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. Le point d'intersection est appelé Point d'Effet de Sel Nul : il correspond au pH du PCN de l'oxyde. D'après Lyklema 1984.

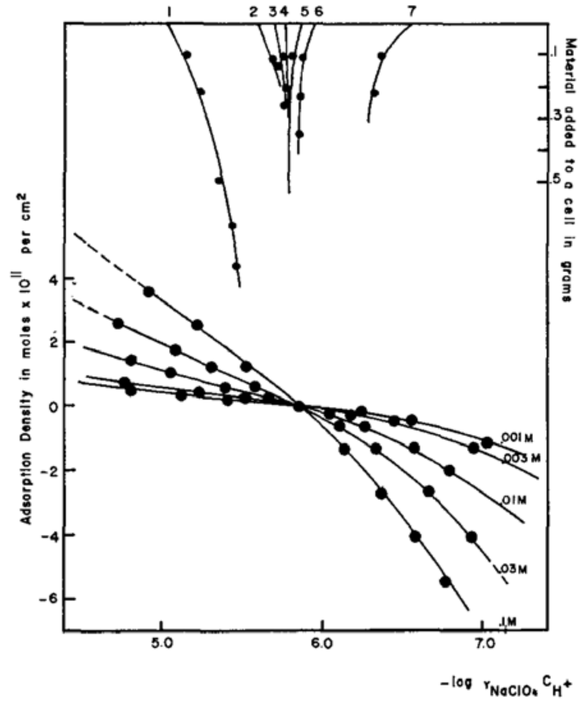


Fig. 41 – Intersection des courbes de titrage potentiométrique d'une suspension d'oxyde à différentes concentrations en sel. Comparaison avec la méthode par tritrage massique. D'après Berube et De Bruyn (1968a).

Lorsque du sel est ajouté dans la solution, les anions Cl^- forment un écran entre ces sites positifs déjà protonés et les protons restant en solution : ceux-ci peuvent se rapprocher de la surface et protoner les sites négatifs encore libres. Davantage de sites s'ionisent par addition de sel et la charge de surface croît. Partant d'une suspension à pH basique, si l'on mesure les quantités de protons adsorbés à différents pH au fur et à mesure que l'on ajoute un acide, celles-ci seront beaucoup plus importantes avec une eau de concentration saline élevée qu'avec une eau de faible concentration saline. Le raisonnement inverse pour l'adsorption d'hydroxydes est vrai aussi, les ions Na^+ faisant écrans aux répulsions des sites négatifs et permettant aux hydroxyles de se rapprocher de la surface et de déprotoner davantage de sites positifs.

Point d'Effet de Sel Nul et Point de Charge Nulle

Au Point de Charge Nulle, il n'y a aucune charge de surface et l'adsorption de protons et d'hydroxyles est nulle. La surface n'attire et ne fixe aucun proton et aucun hydroxyle. A ce pH, le sel ne peut intensifier un phénomène d'adsorption qui est nul. Ainsi une série de courbes d'isothermes d'adsorption de protons et d'hydroxyles en fonction du pH réalisées à différentes concentrations en sel se recoupent en un point commun (Fig. 40). Ce point, appelé Point d'Effet de Sel Nul, matérialise le pH où le sel n'a aucun effet. Il coïncide avec le Point de Charge Nulle. Ces courbes sont appelées *courbes de titrage potentiométrique*. Le tracé s'effectue de la manière suivante. La suspension est équilibrée à un certain pH, basique par exemple (point 1, Fig. 40), en présence d'un électrolyte qui ne s'adsorbe pas spécifiquement dans la couche compacte de Stern (KNO_3 par exemple), puis titré par un acide jusqu'au point 2. En ce point, on rajoute de l'électrolyte. Davantage de protons sont fixés et l'acidité de la solution diminue (le pH augmente), ce qui correspond à une augmentation de la charge positive jusqu'au point 3. La suspension est ensuite titrée par une base jusqu'au point 4. De l'électrolyte est à nouveau ajouté (point 5) et le titrage par l'acide est effectué (point 6). Connaissant le PCN, il est facile de déduire des quantités de protons (ou hydroxyles) adsorbés à un pH et une concentration en électrolyte donnés la charge de surface correspondante : l'intersection des courbes définit la position du zéro (la position de l'abscisse sur l'ordonnée). Cette méthode a été employée la première fois pour la détermination du PCN des oxydes par **Parks et De Bruyn (1962)** avec des particules d'hématite α-Fe_2O_3. Elle a été ensuite améliorée par **Berube et De Bruyn (1968a)**. La Fig. 41 montre la correspondance entre la méthode par titrage protométrique et la méthode par titrage massique discutée précédemment.

Point de Charge Nulle, Point Isoélectrique et propriétés colloïdales

La Fig. 42 présente un montage expérimental de la mesure des isothermes d'adsoption de protons et hydroxyles pour des particules d'oxydes d'aluminium. Les courbes de titrage obtenues sur la Fig. 43 se recoupent à pH 9,1, le PCN des particules d'alumine α. **Yopps et Fuerstenau (1964)** montrent ainsi que le PCN déterminé par titrage protométrique coïncide avec le Point Isoélectrique déterminé par mobilité électrophorétique (Fig. 44). C'est aussi à ce pH que la vitesse de coagulation des particules est la plus grande (Fig. 45). Le Point de Charge Nulle est donc un concept central pour comprendre et prédire les propriétés colloïdales de suspensions d'oxydes. Sa détermination expérimentale est un point crucial.

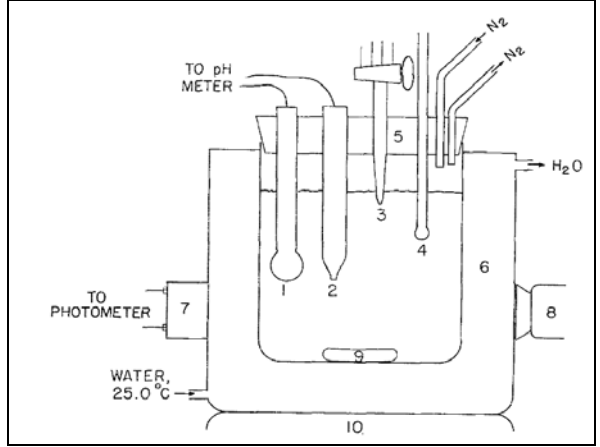


Fig. 42 – Montage expérimental permettant de déterminer la charge et le PCN de particule d'alumine par titrage protométrique, et, simultanément, d'observer la vitesse de coagulation des particules. 1. Electrode en verre ; 2 – Electrode au calomel ; 3 – Burette graduée ; 4 – Thermomètre ; 5 – Bouchon en caoutchouc ; 6 – Bain d'eau à température contrôlée ; 7 – Cellule photoélectrique ; 8 – Source lumineuse ; 9 et 10 – Agitateur magnétique. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

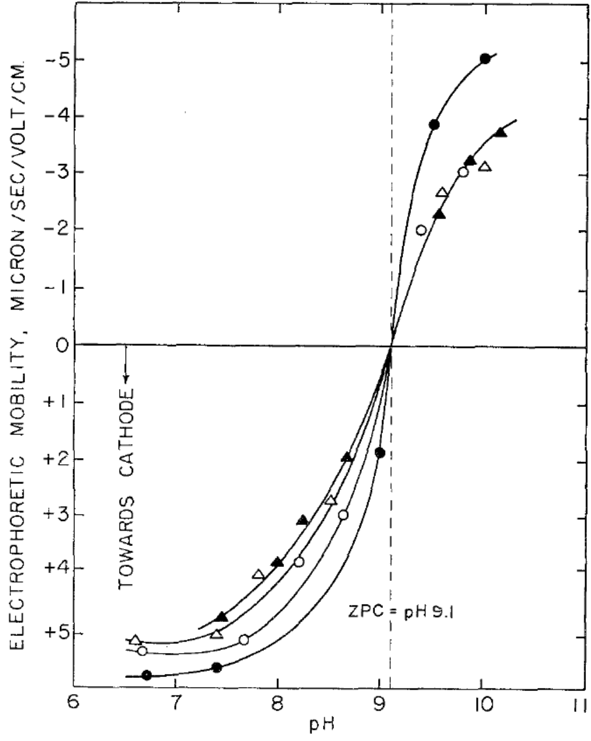


Fig. 44 – Détermination du Point Isoélectrique de particules d'alumine par mobilité électrophorétique : le PIE déterminé est identique au PCN identifié sur la figure précédente. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

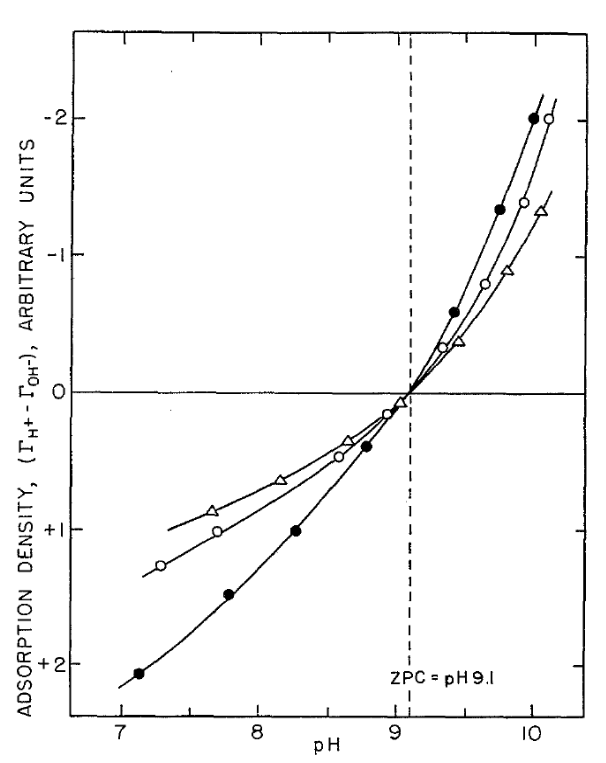


Fig. 43 – Détermination du PCN de particules d'alumine par titrage protométrique. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

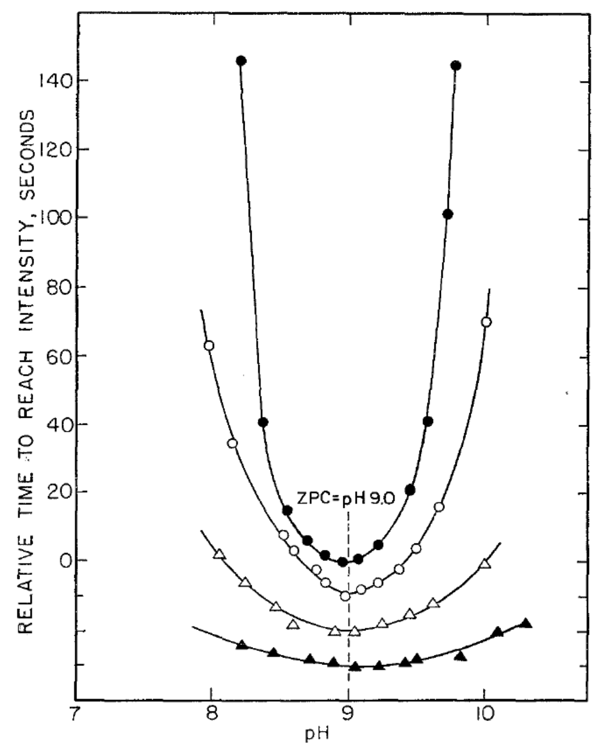


Fig. 45 – La vitesse maximale de coagulation correspond au pH du PCN. D'après Yopps et Fuerstenau (1964).

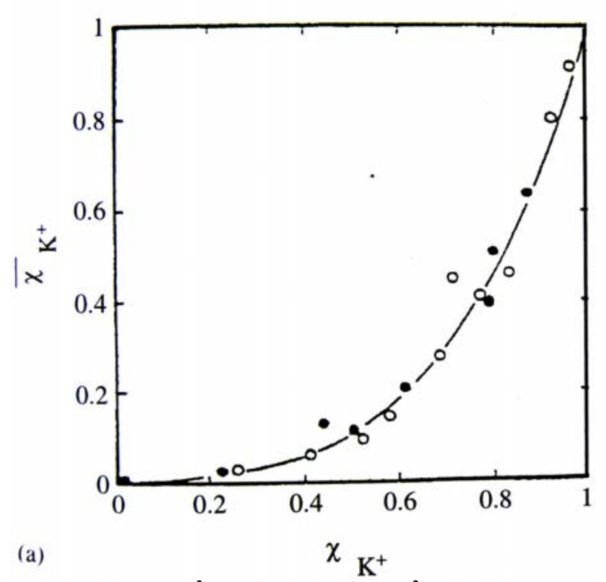


Fig. 46 – Echange de Ca^{2+} par K^+ (o) et de K^+ par Ca^{2+} (●) à la surface d'une montmorillonite exprimée en fraction équivalente de K^+ à la surface en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution. L'affinité de la surface pour Ca^{2+} apparaît clairement. D'après Bergaya et al. (2006).

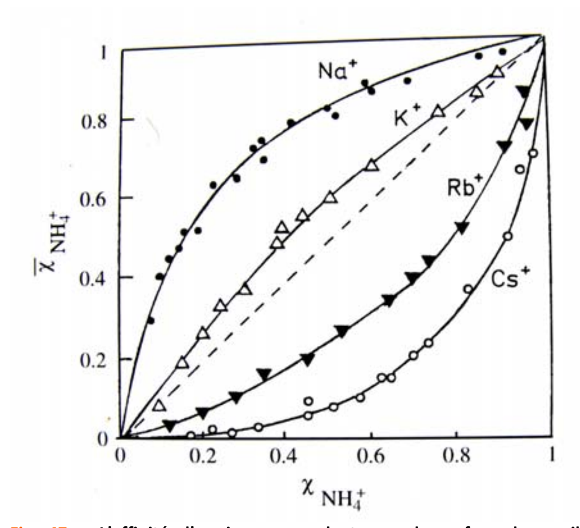


Fig. 47 – L'affinité d'un ion monovalent avec la surface des argiles augmente au fur et à mesure que sa taille augmente. Les petits ions Li^+ (r = 0.060 nm) et Na^+ (r = 0.095 nm) sont pour cette raison moins adsorbés que les gros ions K^+ (r = 0.133 nm), Rb^+ (r = 0.148 nm) et Cs^+ (r = 0.169 nm). D'après Bergaya et al. (2006).

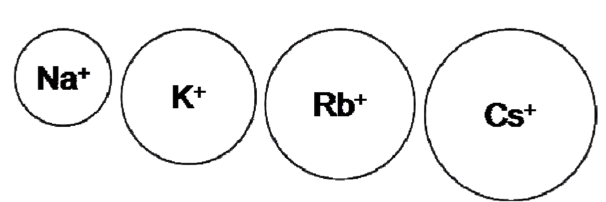


Fig. 48 – Représentation schématique de la différence de taille entre Na^+, K^+, Rb^+ et Cs^+.

Cations et charges permanentes des argiles

La présence de charges permanentes négatives à la surface des argiles a conduit à la mise au point de techniques très différentes pour mesurer leurs charges de surface. Ces techniques sont centrées autour du concept de Capacité d'Echange Cationique : C.E.C. (Bergaya et al., 2006). Lorsque qu'un électrolyte est placé dans une suspension d'argile, les cations de cet électrolyte sont attirés par les charges négatives de surface : la quantité de cations adsorbés peut être reliée à la quantité de charges négatives portée par les particules d'argile. C'est cette fois le cation qui est utilisé comme « instrument de mesure » de la charge permanente de surface.

Réaction d'échange cationique

Lorsqu'un cation est adsorbé, il prend la place d'un cation compensateur présent avant lui à la surface de l'argile : il s'agit donc d'une réaction d'échange cationique. Ces réactions d'échanges cationiques ne sont d'ailleurs pas spécifiques aux argiles et à leurs charges permanentes. Au-delà de son PCN, un oxyde porte une charge négative et peut échanger des cations adsorbés à sa surface par d'autres cations. Cependant les réactions d'échanges cationiques ne sont pas utilisées pour déterminer la charge de surface des oxydes car le nombre de cations échangeables varie avec le pH et la force ionique. Ces techniques sont utilisées spécifiquement pour les argiles avec l'idée (partiellement fausse) que ce nombre ne varie pas (ou peu) en fonction des conditions chimiques du milieu pour des systèmes où prédominent des charges permanentes. La mesure de la quantité maximale de cations échangeables d'une unité de masse d'argile, appelée Capacité d'Echange Cationique, pose cependant un certain nombre de difficultés.

Equilibre

Lorsqu'une suspension d'argile est mise en contact avec un électrolyte, la détermination de la CEC consiste à mesurer le nombre de cations adsorbés de l'électrolyte ou le nombre de cations désorbés (ou les deux). Pour que cette quantité corresponde à la CEC, il faut s'assurer que la totalité des cations échangés, initialement présents à la surface de l'argile, aient été déplacés par les cations échangeurs de l'électrolyte. Or la réaction est rarement totale : lorsqu'une argile recouverte d'un cation X est mise en contact avec une solution contenant un cation Y, le résultat est une argile-XY dans une solution-XY. Il s'agit donc d'un équilibre. Par exemple, l'échange d'un cation divalent tel que Ca^{2+} par un cation monovalent tel que Na^+ peut se noter sous la forme suivante :

$$\text{Argile-Ca} + 2Na^+ \leftrightarrow \text{Argile-2Na} + Ca^{2+}$$

Valence du cation et affinité pour la surface

La proportion de cations échangés dépend à la fois de l'affinité des cations avec la surface et de la concentration respective des cations. Cet équilibre de la réaction d'échange cationique est souvent illustré par des diagrammes qui représentent la concentration à l'équilibre de l'ion X à la surface (c_x), ou la fraction équivalente[4] χ_x, en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre (c_x), ou fraction équivalente χ_x. La Fig. 46 représente la fraction équivalente de K^+ à la surface d'une montmorillonite en fonction de la fraction équivalente de K^+ dans la solution en compétition avec Ca^{2+}. On voit par exemple que lorsque cette fraction en solution est de 0.5, elle est de seulement 0.12 environ à la surface. Autrement dit, pour la même concentration *équivalente* (1 Ca^{2+} pour 2 K^+) en solution, il y

---

[4] Par exemple, pour K^+ et Ca^{2+}, les fractions équivalentes sont :

$$\chi_{K+} = m_{K+} / (m_{K+} + 2m_{Ca2+})$$
$$\chi_{Ca2+} = m_{Ca2+} / (m_{K+} + 2m_{Ca2+})$$

Où m représente la concentration (en mol par unité de surface) du cation à la surface.

a 7 fois plus d' *équivalent* Ca^{2+} que de K^+ adsorbés à la surface de l'argile. En résumé, lors d'une réaction d'échange, les cations multivalents sont favorisés par rapport aux cations monovalents.

Taille du cation et affinité pour la surface

La valence n'est pas le seul paramètre qui conditionne l'affinité des cations pour la surface : la taille du cation joue également un rôle prépondérant. La Fig. 47 représente les équilibres des réactions d'échange entre NH^{4+} et 4 cations monovalents de différentes tailles (Fig. 48) : Na^+ (0.095 nm), K^+ (0.133 nm), Rb^+ (0.148 nm), Cs^+ (0.169). Les cations les plus gros sont plus difficiles à échanger, ce qui montre leur plus grande affinité avec la surface.

Echange total

Il est plus difficile de transformer une argile-Ca par une argile-Na que l'inverse. Lorsque l'argile-Ca est mise en présence d'une solution de NaCl, il s'établit un équilibre et la totalité des ions Ca^{2+} n'est pas échangée, y compris pour une concentration relativement élevée de Na^+. Mais, en renouvelant systématiquement la solution, après chaque équilibre, par une solution fraîche de NaCl, il est possible d'obtenir après plusieurs traitements une argile-Na et le même nombre « d'équivalents » de Na^+ fixés que celui de Ca^{2+} déplacés. Ce nombre, ramené à la masse de l'échantillon, correspond à la Capacité d'Echange Cationique. Elle s'exprime en cmol(+)/kg (= meq/100g).

Influence du pH

Les variations de pH modifient les réactions d'échanges cationiques au point de rendre complexe la mesure d'une CEC supposée fixe des argiles, ceci pour deux raisons contradictoires :

1. La première est que les argiles portent toutes, en plus de leurs charges permanentes, des charges variables. La notion de CEC est donc plus appropriée pour les argiles qui présentent la plus faible proportion de charges variables, comme par exemple les smectites, pour lesquelles les charges variables représentent entre 10 et 20% de la charge totale (**Anderson and Sposito, 1991**). Pour les kaolinites, cette proportion est considérablement accrue, certains auteurs considérant aujourd'hui que leur proportion de charges permanentes est négligeable par rapport à leur charge variable (**Robert, 1996 - Fig. 56**). La logique voudrait donc qu'une mesure de CEC fixe se fasse en milieu acide, lorsque les charges variables sont positives.
2. La deuxième raison tient au fait qu'en milieu acide, les argiles sont partiellement dissoutes et libèrent dans la solution des cations multivalents, tels que Al^{3+}. Ces cations présentent une très grande affinité avec la surface et sont très difficiles à déplacer, d'autant plus qu'ils peuvent former des oligomères et des polymères d'hydroxydes métalliques capables de s'adsorber très fortement au niveau des charges négatives. La CEC mesurée est alors plus faible que la charge négative de l'argile.

Il n'existe donc pas de pH permettant de mesurer une CEC fixe des argiles représentant la quantité de charges permanentes. **Grim (1968)** propose de déterminer la CEC à pH 7, estimant que seuls les sites permanents participent à la réaction d'échange. **Amacher et al. (1990)** proposent de déterminer la CEC dans différentes conditions afin de déterminer le nombre de cations échangeables au niveau des sites variables.

Fig. 49 – Bleu de méthylène.

Fig. 50 – Thioflavine.

Fig. 51 – Cristal violet.

Fig. 52 – Cobaltihexamine.

Fig. 53 – Ethylènediamine.

Fig. 54 – Complexe d'éthylènediamine de nickel.

Fig. 55 – Complexe d'éthylènediamine de cuivre.

Argiles	Surface (m^2/g)	Nature	Capacité d'échange (Cmole +/Kg)	Nature de la charge
Kaolinite	5 à 20	externe	1 à 20	variable
Illite	100 à 200	externe + interne	10 à 40	fixe
Vermiculites	800	externe + interne	120 à 200	fixe
Smectites	800	externe + interne	90 à 120	fixe
Chlorites	20	externe	20	variable
minéraux fibreux	100	externe + interne (canaux)	10 à 30	?
Composés associés				
Allophane	400 à 900	externe?	135 à 150	variable
Imogolite	1 000		20 à 50	variable
Ferrihydrite	200 à 350	externe		variable

Fig. 56 – Surfaces spécifiques et capacités d'échange cationique de minéraux argileux trouvés dans les sols. D'après Robert, 1996.

Minéral	Cations	Anions
Kaolinite	3 à 5	7 à 20
Halloysite	5 à 10	
Montmorillonite	80 à 150	23 à 30
Hectorite	44	
Attapulgite	20	
Illite	10 à 40	
Vermiculite	100 à 150	4
Chlorite	10 à 40	
Sépiolite	20 à 30	

Fig. 57 – Capacité d'échange cationiques et anioniques de minéraux argileux. D'après Rautureau et al. (1989).

Choix du cation échangeur

Il existe de nombreuses méthodes différentes pour mesurer la CEC, qui se différencient notamment par le type de cation échangeur utilisé.

Ammonium, cations alcalins et alcalino-terreux

Certains de ces cations n'ont pas d'affinité particulière pour la surface des argiles : ammonium (NH^{4+}), cations alcalins et alcalino-terreux (Cs^+ - **Schroth et Sposito, 1997** - Ba^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, K^+ et Sr^{2+}). Les techniques sont alors laborieuses et prennent beaucoup de temps car plusieurs cycles d'immersion et de rinçage sont nécessaires pour assurer un échange total. D'autre part, lorsque la quantité de cations adsorbés ou désorbés est déduite de l'analyse de la solution, le volume total de la solution de rinçage doit être collecté et analysé.

Cations organiques

Les techniques les plus efficaces sont celles impliquant des cations qui ont une très grande affinité avec la surface et qui permettent de réaliser un échange total en un seul bain. Les cations organiques (**Margulies et al., 1988**) sont par exemple préférentiellement échangés par rapport aux cations inorganiques : bleu de méthylène (**Fig. 49**), thioflavine (**Fig. 50**), cristal violet (**Fig. 51**). Le tableau de la **Fig. 58** donne les coefficients de liaisons des cations compilés par **Bergaya et al. (2006)**. Les énergies de liaisons sont beaucoup plus importantes pour le bleu de méthylène et la thioflavine. Le bleu de méthylène a été largement utilisé pour déterminer la CEC (**Hang et Brindley, 1970**). Cependant cette molécule présente certains désavantages. Sa surface est de 1,32 nm^2. Pour les argiles fortement chargées, la surface entre les charges peut être inférieure à la surface occupée par la molécule de BM. Inversement certains auteurs ont montré que les argiles adsorbent BM en excès par rapport à la CEC.

Complexes organo-métalliques

Les cations organo-métalliques peuvent également déplacer très efficacement toutes sortes de cations des sites d'échanges, y compris les plus fortement liés à la surface, tels que les métaux lourds. Ils ont l'avantage d'être plus petits que les cations organiques : ils ne peuvent pas recouvrir plusieurs sites d'échange à la fois. La réaction d'échange est totale et ne nécessite qu'un seul bain. Les complexes utilisés sont le cobaltihexamine $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (**Fig. 52**), dans lequel six ligands NH_3 entourent un ion cobalt, les complexes d'éthylènediamine (**Fig. 53**) de nickel (**Fig. 54**) ou de cuivre (**Fig. 55**), dans lesquels 2 ou 3 ligands éthylènediamine entourent le cation métallique.

Fig. 58 – Coefficient de liaison de différents cations sur la montmorillonite. D'après Bergaya et al. (2006).

Table 12.10.1. Binding coefficients for different cations on montmorillonite (in M^{-1})

Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Cd^{2+}	MB^+	TFT^+
0.6*	1*	2*	200*	2†	4–40†	5*	10‡	10^8§	10^9§

MB^+ = methylene blue; TFT^+ = thioflavin.
*Nir et al. (1986).
†Rytwo et al. (1996).
‡Hirsch et al. (1989).
§Margulies et al. (1988).

Capacité d'Echange Cationique théorique

La CEC théorique représente la quantité de charges permanentes par unité de masse d'argile. Il est donc possible de déduire cette CEC théorique à partir de la formule structurale des argiles.

Montmorillonite

Par exemple, la formule structurale d'une montmorillonite-Na est :

$$(Si_4)\ (Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2,\ xNa^+$$

x représentant le nombre de substitutions et variant de 0,2 pour les montmorillonites de basse charge à 0,6 pour les montmorillonites de forte charge. D'après cette formule, pour une montmorillonite-Na de basse charge (x = 0,2), la masse molaire est de 364 g. Il y a donc 0,2 mol de charges positives pour 364 g d'argile, soit une CEC théorique de 55 cmol(+)/kg. Pour les montmorillonites de forte charge (x = 0,6), la CEC théorique est de 161 cmol(+)/kg. Ces valeurs correspondent bien aux valeurs moyennes de la littérature données dans les tableaux de la Fig. 56 et Fig. 57. Thomas et al. (1999) ont comparé les valeurs théoriques et expérimentales pour des montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. La Fig. 59 montre que le calcul théorique s'accorde bien avec la détermination expérimentale de la CEC.

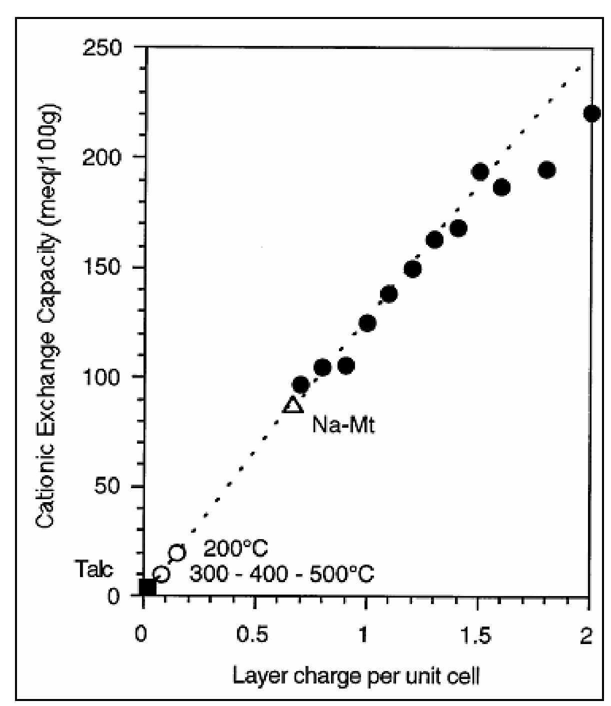


Fig. 59 – Evolution de la CEC mesurée expérimentalement en fonction de la charge du feuillet pour différentes montmorillonites dont la charge a été artificiellement modifiée de 0 à 2. D'après Thomas et al. (1999).

Illite

Le même calcul peut être effectuée pour une illite de formule :

$$(Si_{3,4}Al_{0,6})(Al_2)O_{10}(OH)_2,\ 0.6K^+$$

Ce qui donne une CEC théorique de 157 cmol(+)/kg. Cette valeur est très éloignée des CEC expérimentales. Cela est dû au fait que les illites se présentent sous la forme de plaquettes d'environ 6 à 10 feuillets empilés entre lesquels l'eau ne peut pas pénétrer. Les cations K^+ situés entre ces feuillets ne peuvent pas être échangés. Pour un empilement de 6 feuillets, la CEC théorique est donc de 157/6 = 26 cmol(+)/g. Pour 10 feuillets, la CEC théorique est de 16 cmol(+)/g. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs expérimentales (Fig. 56 et Fig. 57), ce qui signifie que le nombre de feuillets choisi pour effectuer le calcul correspond bien à celui des plaquettes d'illite dans la nature.

	CEC (cmol(+)/kg)	Surface (m2/g)	charge par demi-maille
kaolinite	3	20	0,42
montmorillonite	100	800	0,35
illite	25	150	0,47

Fig. 60 – Charges de surface déduites du rapport entre les CEC expérimentales et les surfaces spécifiques relevées dans la littérature pour la kaolinite, la montmorillonite et l'illite. Cette charge représente la charge moyenne de la plaquette déduite de valeurs expérimentales et non la charge théorique du feuillet déduite de la formule chimique.

Kaolinite

La formule structurale de la kaolinite est :

$$(Si_2)(Al_2)O_5(OH_4)$$

La charge du feuillet est nulle, la CEC théorique est donc nulle : ce résultat ne s'accorde pas avec les valeurs expérimentales. La CEC de la kaolinite est même très importante en comparaison de sa surface spécifique. Le rapport entre la CEC et la surface spécifique donne la densité de charge surfacique négative moyenne : en prenant la plus petite valeur de CEC reportée dans la littérature et la plus grande surface spécifique, on constate (tableau de la Fig. 60) que la densité de charge surfacique négative de la kaolinite est au moins du même ordre de grandeur voire supérieure à celle de la smectite et de l'illite : les kaolinites sont donc loin d'être des particules neutres. La Fig. 61 montre d'ailleurs que le rapport entre la surface spécifique et la capacité d'échange cationique de kaolinites, illites, smectites et minéraux interstratifiés est globalement équivalent.

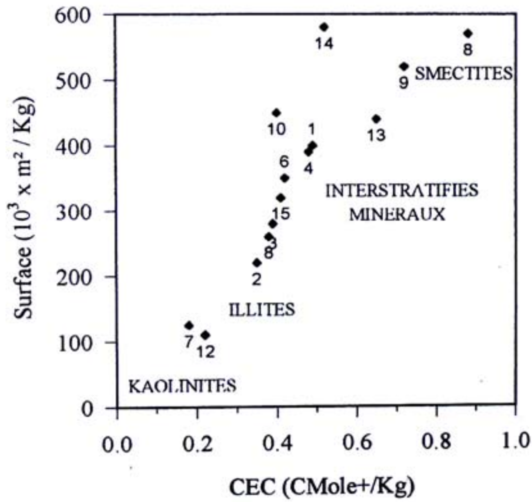


Fig. 61 – Relation entre la Capacité d'Echange Cationique et la surface spécifique des principaux minéraux argileux. D'après Robert, 1996

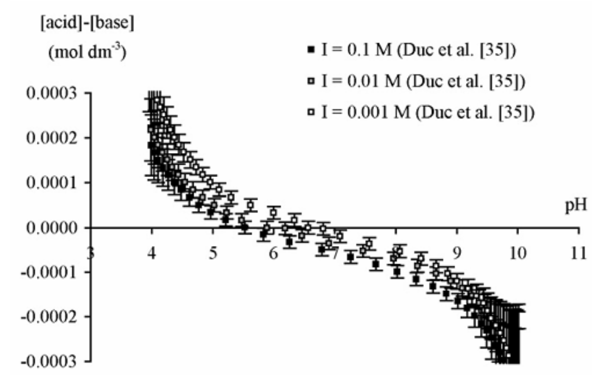


Fig. 62 – Courbes de titrage protométrique sur une montmorillonite-Na mettant en évidence l'absence de Point d'Effet de Sel Nul : les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un éventuel Point de Charge Nulle. D'après Bourg et al. (2007) issu des résultats de Duc et al. (2005b).

Table 2
Definitions of the surface charges of clays and relevant characteristic points determined from potentiometric titrations or electrokinetic measurements

Acronym	Name	Definition
–	Proton charge	Surface charge developed by protonation–deprotonation of surface groups
–	Lattice charge	Charge originating from lattice substitutions by lower-charge metals, and giving rise to the cation exchange capacity
PZNPC	Point of zero net proton charge	Intersection between raw titration curve for the blank and for the suspension
PZSE	Point of zero salt effect	Intersection between charge curves at different electrolyte concentrations
PZC	Point of zero charge	Common intersection point where both PZNPC and PZSE coincide
IEP	Isoelectric point	pH of zero ζ potential on electrokinetic curves

Fig. 63 – Courbes de titrage protométrique sur une montmorillonite-Na mettant en évidence l'absence de Point d'Effet de Sel Nul : les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un éventuel Point de Charge Nulle. D'après Bourg et al. (2007) issu des résultats de Duc et al. (2005a).

Proton et charge hétérogène des argiles

Présence simultanée de charges variables et permanentes

La Capacité d'Echange Cationique est donc une notion ambiguë. Idéalement fixe, elle varie en fonction de nombreux paramètres et les résultats de la littérature sont relativement dispersés. Ceci est en grande partie lié au fait que les argiles sont des particules à charges hétérogènes, qui contiennent à la fois des charges variables et des charges permanentes. Pour cette raison, les propriétés de surface des argiles restent encore aujourd'hui mal comprises par rapport à celles des oxydes, car il est difficile de faire la part des choses entre l'influence des charges permanentes et celle des charges variables. Depuis peu, de nombreuses études s'intéressent aux propriétés acido-basiques des argiles liées à la présence de charges variables sur les bords des plaquettes et tentent d'appliquer les méthodes développées pour les oxydes aux argiles. Mais le problème est épineux.

Absence de Point de Charge Nulle et Point d'Effet de Sel Nul

De la même manière que les charges variables perturbent la mesure de la CEC, les charges permanentes perturbent les tracés des courbes de titrages potentiométriques (Fig. 62). Généralement les courbes ne se coupent pas, rendant impossible la détermination d'un Point de Charge Nulle similaire à celui des oxydes. L'absence de Point d'Effet de Sel Nul s'explique de la manière suivante. Lorsque des particules d'argiles sont immergées dans une solution acide à un pH donné, une augmentation de la concentration en sel conduit à la fois à une adsorption de protons sur les sites à charges variables (influence des ions Cl^-) et à une désorption de protons sur les sites de charges permanentes (concurrence des ions Na^+). Ces deux réactions simutanées peuvent s'écrire :

$$X\text{-}H + Na^+ \rightarrow X\text{-}Na + H+$$

$$Cl^-$$

$$M\text{-}O^- + H^+ \rightarrow M\text{-}OH$$

Dans un sens, l'ajout de sel augmente le pH de la solution en raison de la réaction d'échange du sodium Na sur les sites à charges permanentes, mais de l'autre il diminue le pH sous l'action du chlorure Cl sur les sites à charges variables. Les charges permanentes étant les plus nombreuses, le pH de la suspension diminue sous l'effet prépondérant de la désorption de protons des charges permanentes. Au pH inconnu où les charges variables des bords s'annulent, l'effet de sel est nul sur l'adsorption de protons sur les charges variables mais il augmente la désorption de protons sur les charges négatives : le Point d'Effet de Sel Nul n'existe pas et il est impossible de déterminer un Point de Charge Nulle.

Le Point de Charge Nette Nulle du Proton : une notion ambiguë

Il est utile de rappeler ici que pour les oxydes, la situation est beaucoup plus simple. Le PCN correspond au PESN et est identifié par l'intersection des courbes de titrages. Le PIE, identifié comme le pH où la mobilité électrophorétique est nulle, est égal au PCN : les trois points sont confondus. La présence de charges permanentes sur les argiles a conduit les chercheurs a définir un nouveau point pour les argiles : le Point de Charge Nette Nulle du Proton (PZNPC : Point of Zero Net Proton Charge – **Sposito, 1992 ; Schroth et Sposito, 1997**). Il est sensé représenter le pH où la charge liée à l'adsorption et la désorption de protons est nulle. Ce point est défini comme l'intersection des courbes de titrage avec l'abscisse (**Duc et al 2005a** - Fig. 63).

Cette notion est particulièrement floue et ambiguë (Bourg et al., 2007):

1. Il serait plus utile de définir un Point de Charge Variable Nulle, où Point de Charge Nulle des bords, correspondant au pH où les sites à charges variables des bords portent une charge nulle. Le *Point of Zero Net Proton Charge* correspond au pH où l'adsorption d'hydroxydes par les charges variables est égal à l'adsorption de protons par les charges permanentes. Ces deux phénomènes d'adsorption varient avec la force ionique : il ne peut donc exister un PZNPC fixe.
2. L'abscisse des courbes de titrage est normalement déterminée par leur propre intersection (le Point d'Effet de Sel Nul), comme cela a été expliqué précédemment pour les oxydes. Le PZNPC ne peut donc pas exister pour les argiles puisque l'abscisse qui le définit n'existe pas. Les chercheurs définissent cette abscisse en comparant l'évolution du pH de la suspension argileuse avec l'évolution du pH d'une solution identique ne contenant pas les particules argileuses, ce qui est selon Bourg et al., 2007 une interprétation erronée du concept initialement introduit par Sposito (1992). L'abscisse correspond au pH 7 de cette solution. Cette définition est dangereuse car l'argile, juste avant d'être plongée dans la solution, possède une quantité inconnue de protons ou d'hydroxyles adsorbés à sa surface, qui dépend de son histoire.

Pour une même argile, la position de l'abscisse change donc avec l'histoire de cette argile. D'autre part, le PZNPC change avec la concentration en électrolytes. Il en résulte des valeurs du PZNPC complètement dispersées (Fig. 64), à l'image de l'ambiguïté de cette notion.

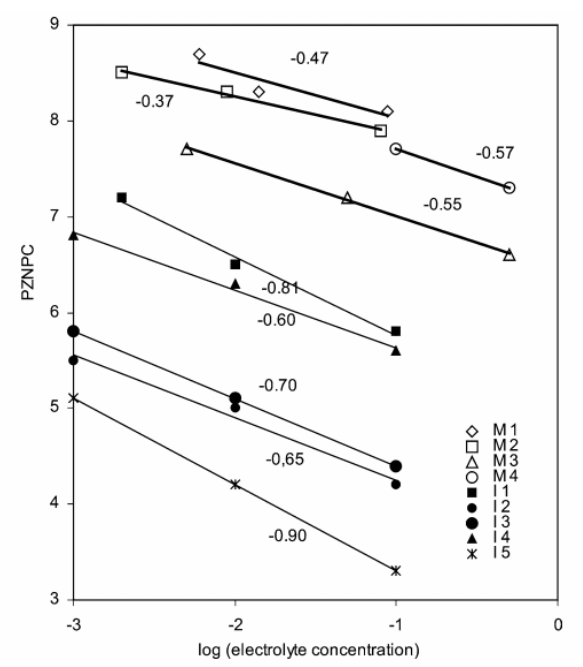


Fig. 64 – Valeurs de PZNPC relevées dans la littérature déterminées par titrage potentiométrique sur des montmorillonites et des illites. D'après Duc et al. (2005a).

Le Point de Charge Nulle des bords : l'énigme à résoudre

Pour une meilleure compréhension des propriétés acido-basiques des argiles, et de leurs propriétés colloïdales en général, l'enjeu important est de déterminer le pH où la charge variable s'annule. Dans le cas des argiles 2 :1, ce point est appelé le PCN_{bord} (PZC_{edge}) ou PIE_{bord}, les charges variables étant généralement situées sur les bords. C'est à ce pH que devrait être effectué la mesure de la CEC, pour être sûr qu'aucune réaction d'échange cationique sur les sites de charges variables n'interfère avec la mesure. Pour cela, il faudrait être capable, à un pH et une force ionique donnés, de faire la part des choses entre la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges variables et la quantité de protons adsorbés et désorbés par les charges permanentes. Ces questions ne sont pas résolues aujourd'hui, comme en témoigne la dispersion des valeurs de PCN_{bord} données par la littérature, issues de différentes de tentatives de modélisation (voir la compilation des données de la littérature réalisée par Bourg et al., 2007). Il semble en particulier que la méthode par titrage potentiométrique, qui fonctionne parfaitement pour les oxydes, ne soit pas adaptée pour les argiles.

D'autres méthodes ont été décrites dans le cas des oxydes, en particulier celle de Tewari et Campbell (1976) (Fig. 38) consistant à observer l'évolution du pH au cours du temps pour des solutions de différentes acidités après qu'une quantité arbitraire d'oxyde ait été ajoutée à la suspension. Une expérience de ce type a été réalisée par Alkan et al. (2005), sans l'objectif affiché par les auteurs de déterminer le PCN_{bord} des argiles. Le résultat est représenté sur la Fig. 65. Il n'est pas sûr que le pH 8, vers lequel les suspensions semblent se stabiliser, soit le PCN_{bord}. Mais la réflexion mériterait d'être approfondie.

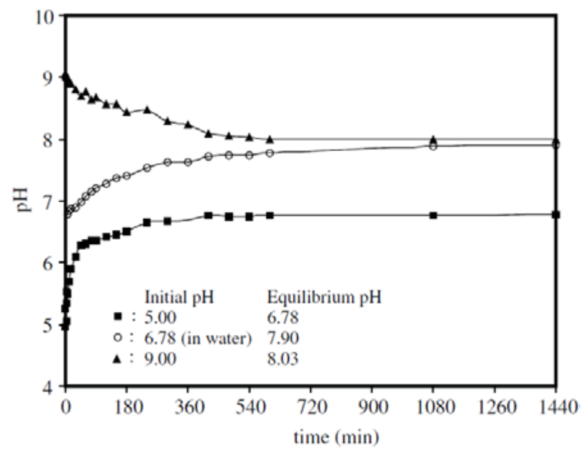


Fig. 65 – Evolution du pH avec le temps pour 3 suspensions de kaolinite préparée à 3 pHs initiaux différents. D'après Alkan et al. (2005).

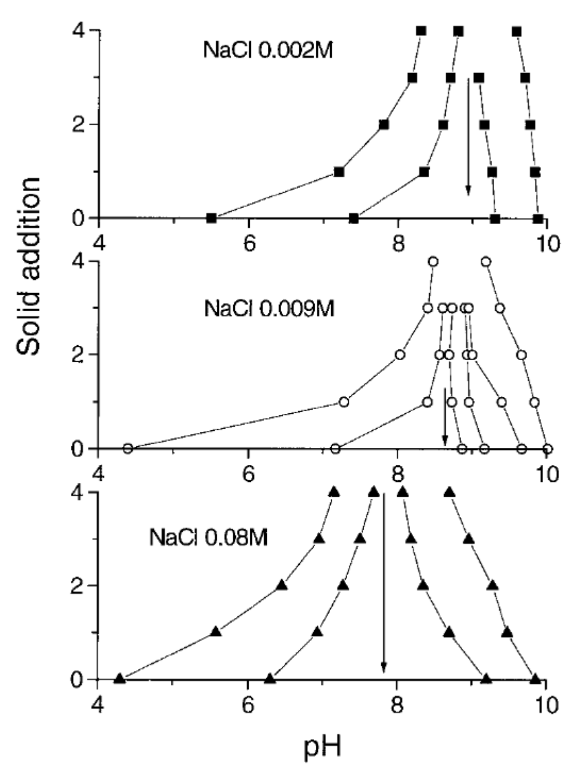


Fig. 66 – Courbes de titrages massiques obtenues pour différentes concentrations en sel (NaCl). Chaque ajout de particules solides correspond à 0,3 g de montmorillonite-Na. D'après Avena et De Pauli (1998).

Une telle expérience a été réalisée par **Avena et De Pauli (1998)**, en appliquant la méthode de titrage massique (**Fig. 39**) de **Noh et Schwarz (1989)** à des montmorillonites sodiques (**Fig. 66**). Les courbes convergent bien à un pH qui pourrait s'apparenter à un PCN_{bord}. Malheureusement, si l'expérience est réalisée pour des concentrations en sel supérieures, le pH vers lequel les courbes convergent est décalé vers le bas. Le mystère reste donc entier.

2. Constituants du liant argileux

Au siècle précédent, les utilisateurs des argiles, en particulier les agronomes, ont pris conscience que ce qui était considéré comme « argile » était constitué par des substances diverses sous forme de particules de très petites tailles. Les techniciens ont pu constater que les propriétés de plasticité et d'adsorption de leurs matériaux étaient en relation avec la présence de particules fines ; la taille de 2 µm a été fixée par les agronomes comme limite supérieure de la fraction argileuse. En donnant cette spécification, on englobait des minéraux de natures très différentes. L'argile (ou plutôt les argiles, car il en existe plusieurs sortes) n'est pas le seul colloïde minéral du sol. Elle est souvent mélangée à des débris de quartz très fins (1 à 2 µm), de la silice plus ou moins hydratée, des oxydes de fer et d'alumine, des cristaux de calcaire très fins. L'ensemble constitue les colloïdes minéraux que l'analyse granulométrique classe dans la fraction argile (moins de 2 µm). On les appelle aussi parfois le « complexe d'altération ». On retiendra deux définitions de l'argile. L'une granulométrique : ce sont des particules de taille inférieure à 2 micromètres. L'autre minéralogique : ce sont des silicates phylliteux. En d'autres termes, ce sont des microcristaux qui ont l'aspect de feuilles. D'une variété à l'autre, la structure cristalline est différente, et la présence en faible ou grande quantité de défauts conduit à des densités de charge surfacique très différentes selon le type d'argile considéré. Ces feuillets vont alors se structurer dans l'espace de manières très diverses, et adopter différents comportements en fonction de l'état de dispersion ou d'agrégation des feuillets.

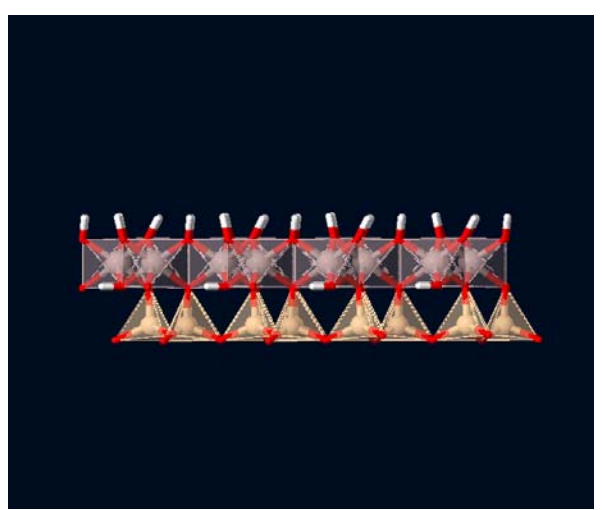


Fig. 1 – **Le feuillet de kaolinite est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.**

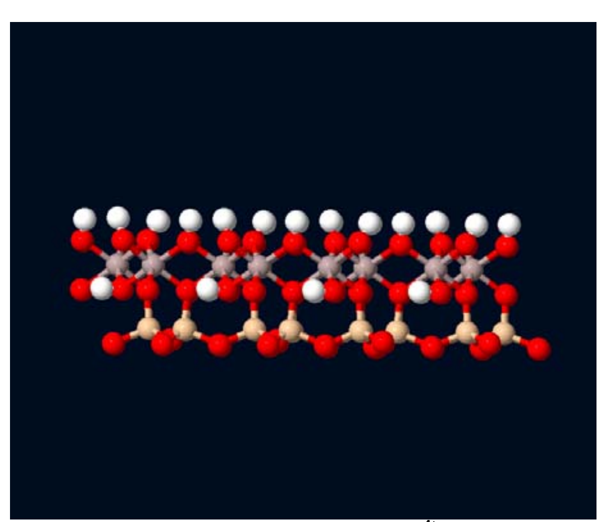


Fig. 2 – **Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} (jaune pale) et les octaèdres d'aluminium Al^{3+} (gris). La face octaèdrique est constituée d'un tapis d'hydroxyles, tandis que la face tétraédrique est constituée d'un tapis d'oxygène. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.**

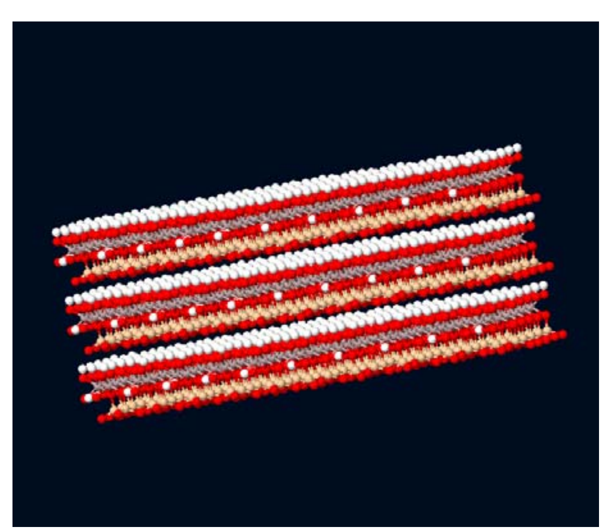


Fig. 3 – **Les plaquettes de kaolinite sont constituées de l'empilement de plusieurs dizaines de feuillets. Entre les feuillets, un tapis d'oxygène fait face à un tapis d'hydroxyle, qui forment des liaisons hydrogène. http://virtual-museum.soils.wisc.edu.**

2.1. Argiles

Kaolinite

L'étymologie du mot kaolin provient du chinois *Gaoling*, du nom d'une carrière située dans la province de Jiangxi, en Chine, où la porcelaine chinoise a été inventée. Outre son utilisation dans la fabrication de la porcelaine, la kaolinite est une argile blanche utilisée comme charge minérale dans la fabrication du papier.

Structure cristallochimique

La kaolinite est formée de feuillets de type 1 : 1, résultant de l'association d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique (Fig. 1). Il n'y a pas de substitution dans les couches et le feuillet ainsi formé est électriquement neutre. Les tétraèdres sont remplis de silicium Si^{4+} et les octaèdres d'aluminium Al^{3+}. La couche octaédrique, appelée parfois couche gibbsitique, présente une surface hydroxyles vers l'extérieur (Fig. 2). Cette face octaédrique possède donc des propriétés de surface différente de la couche tétraédrique, appelée parfois couche basale, dont la surface externe est constituée d'oxygènes. Les feuillets s'empilent de manière régulière et sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes et des forces de Van der Waals (Fig. 3). La distance entre deux feuillets est de 7 Å et il n'y a pas d'espèces interfoliaires. L'empilement des feuillets conduit à la formation de cristaux à forme plaquettaire dont l'épaisseur est de quelques dizaines de nanomètres pour des dimensions latérales de l'ordre du micron.

Occurrence dans la nature

La kaolinite est une argile présente à la fois dans les régions tempérées et tropicales humides. Elle est le minéral argileux type des sols tropicaux rouges et jaunes où elle est associée à l'hématite et la goethite, oxydes de fer qui colorent ces sols. Le schéma de **Millot (1979)** illustre la prédominance de la kaolinite dans les zones tropicales humides et équatoriales (Fig. 4). Dans ce qui suit, la formation des sols tropicaux est décrite de manière détaillée, car d'autres colloïdes minéraux, décrits par la suite, sont présents dans ces formations en association avec la kaolinite : la goethite (p°X), l'hématite (p°X) et la gibbsite (p°X).

Sols tropicaux

Des sols très anciens et très altérés

Dans les régions froides et tempérées, aux périodes de refroidissement, les glaciers ont raboté les sols d'autrefois, mettant la roche à nue. Leur retrait a permis la formation de nouveaux sols qui ne comptent pas plus de quelques dizaines de milliers d'années. Les régions tropicales n'ont pas connus les glaciers. Les sols rouges ou jaunes qui s'y trouvent sont beaucoup plus anciens. Leur âge se compte en dizaines de millions d'années (Fig. 5). Les processus d'altération géochimique sont beaucoup plus avancés pour ces sols, à tels points que le qualificatif d'« altérites » est souvent employé pour les désigner. Leurs profondeurs[1], leurs couleurs ocres et leurs compositions sont le reflet de leur ancienneté.

Etendue à travers le monde

Ces sols ont longtemps été désignés par le mot *latérite*, terme introduit par Buchanan en 1807. Selon **Tardy (1993)**, le tiers de la surface des terres émergées est recouverte de latérites (Fig. 6) et la moitié de l'humanité vit sur les latérites : le milieu latéritique occupe dans le monde une place socio-économique considérable. Malheureusement, le terme de latérite, donné initialement à un matériau précis, a vu son sens s'élargir jusqu'à être synonyme de sol tropical dans l'expression *sol latéritique*. Il en a résulté la diffusion de l'idée fausse selon laquelle tous les sols de ces régions ont tendance à une induration rapide du fait de l'homme. Le mot latérite a donc été abandonné au profit de plusieurs autres. Sur la

[1] Ces sols ont des épaisseurs de plusieurs dizaines de mètres contre quelques dizaines de centimètres dans les zones tempérées.

carte de la répartition mondiale des sols de la FAO, ces sols sont (par ordre d'importance) : les acrisols (10 millions de km^2), les ferralsols (7,5 millions de km^2), les nitosols (2 millions de km^2), les plinthosols[2].

Evacuation des bases et de la silice

La formation des acrisols et ferralsols résulte de l'altération prolongée d'une roche en climat tropical et humide. Les minéraux constitutifs de cette roche sont dissous par les eaux de pluie et évacués par drainage pendant plusieurs millions d'années. Les substances minérales les plus solubles sont évacuées en premier. Le sol est le résidu de la fonte géochimique de la roche sous-jacente. En d'autres termes, le sol et les constituants qui le composent représentent ce qu'il reste après que les matières dissoutes aient été évacuées. Les bases (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}) sont plus rapidement évacuées, ce qui conduit à une acidité importante du sol (pH 4-5 environ). De même, la silice est plus soluble que les oxydes de fer et d'aluminium. Elle est également évacuée de manière préférentielle. Les structures cristallines de l'illite, argile la plus répandue des sols des climats tempérés, et de la kaolinite, argile la plus représentative des sols tropicaux, illustrent cette évolution (Fig. 7). Par une succession de transformations complexes comprenant des phases de dissolution et reprécipitation, une illite soumise à un long processus d'altération chimique perd ces cations interfoliaires (K^+, et en moindre mesure Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}) et chacun de ces feuillets de type 2:1 perd une couche de tétraèdres de silice pour présenter une structure similaire à la kaolinite : pas de cations interfoliaires, feuillets de type 1:1.

Une composition chimique simple

Cette fonte géochimique aboutit à une simplification de la composition chimique de ces sols qui contraste avec la complexité de leur structuration en horizons très différenciés. 5 atomes seulement (Fe, Al, Si, O, H) composent les 5 minéraux majoritaires :

- quartz - SiO_2
- kaolinite - $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
- gibbsite - $Al(OH)_3$
- goethite - $FeO(OH)$
- hématite - Fe_2O_3



Fig. 6 – **Zones recouvertes par des latérites. D'après Tardy (1993).**

Zone froide : illites, chlorites
Zone tempérée : argiles interstratifiées, vermiculites
Zones méd. et trop. : smectites
ZONES TROPICALES HUMIDES ET ÉQUATORIALES : KAOLINITE, GIBBSITE
Zone tropicale : smectites
Zone tempérée : argiles interstratifiées, vermiculites
Zone froide : illites, chlorites

Fig. 4 – **Organisation des argiles au niveau du globe d'après Millot (1979). Lorsque l'altération est presque nulle, les argiles des sols sont directement héritées des substrats rocheux : illites et chlorites dominent. En zone tempérée, les argiles dérivent de la roche par légère transformation. En zone méditerranéenne s'observent les argiles riches en silice : les smectites. Au contraire, dans la zone intertropicale, la désilification est importante. On obtient de la kaolinite et souvent de la gibbsite.**

Durée en années	Degré de développement	Exemples
1000	Pas de différenciation visible des composés minéraux peu mobiles (Fe, Si, Al)	Sols alluviaux, et colluviaux
3000 – 5000	Sol évolué à différenciation rapide	Podzol
50000 – 150000	Sol évolué à différenciation lente	Luvisol
300000 – 500000	Sols dégradés	Planosol
10 à 50 millions	Vieux résidus	Cuirasses ferrallitiques

Fig. 5 – **Durée approximative nécessaire à l'obtention d'un sol appartenant au type indiqué. Les cuirasses ferrallitiques des zones tropicales humides sont entre 100 et 1000 fois plus anciennes que les sols des climats tempérés. D'après Legros (2007).**

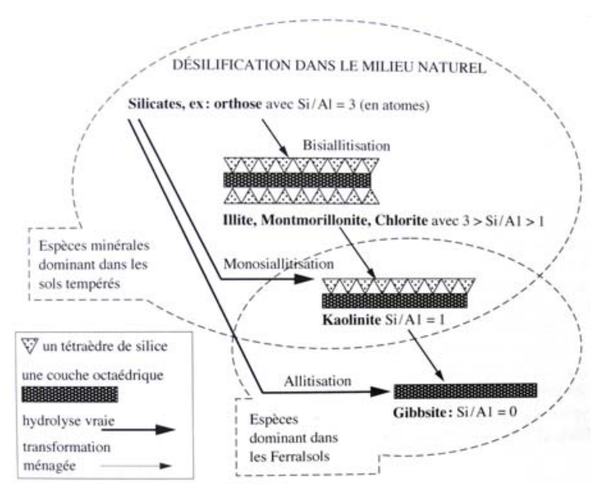


Fig. 7 – **Désilification progressive de la silice des minéraux argileux en milieu humide et drainant. D'après Legros (2007).**

[2] A titre de comparaison, la surface totale des terres émergées est de 149,4 millions de km^2



Fig. 8 – L'horizon de surface des sols tropicaux se présente fréquemment sous la forme d'une cuirasse dure comme de la pierre. Ici, au Burkina-Faso, cette cuirasse épaisse de plusieurs mètres est taillée en blocs à même la roche pour servir de briques.



Fig. 9 – La cuirasse latéritique est utilisée comme granulats pour les pistes, comme ici au Mali.

Cuirasse et induration

Les teneurs en fer et en aluminium sont particulièrement élevées, en raison de la très faible solubilité de ces oxydes. Près de la surface, les accumulations ferrugineuses sont telles qu'elles aboutissent parfois à la formation d'un horizon dur comme de la pierre : la cuirasse (Fig. 8 et Fig. 9). Les oxydes de fer jouent alors le rôle de matrice cimentaire pour les autres particules du sol. Les accumulations de fer ou d'aluminium peuvent prendre d'autres formes plus subtiles comme des concrétions[3], des nodules[4], des pédotubules[5] ou des pseudo-sables. Ces derniers donnent parfois une superbe structure microgrenue aux horizons de surface (Fig. 10). Il s'agit de boulettes ayant entre 50 et 300 microns, composées de kaolinite et oxydes de fer englobant des grains de quartz. Le comportement est sableux, mais si l'on détruit ces agrégats en les malaxant longuement entre le pouce et l'index avec un peu d'eau, le matériel devient plastique et révèle une très forte teneur en argile. Ces pseudo-sables matérialisent les relations physico-chimiques particulières qui s'établissent entre fer et kaolinite.

Des sols à charges variables

La proportion d'oxydes de fer et d'aluminium est telle dans ces sols qu'ils présentent une chimie de surface très différente des sols des pays tempérés. Contrairement aux argiles, qui présentent essentiellement des charges de surface négatives indépendantes des conditions ambiantes, les oxydes de fer et d'aluminium possèdent une charge de surface variable avec le pH. En conditions acides, les surfaces de ces minéraux sont nettement chargées positivement. Ces sols constituent donc des systèmes mixtes, à charge hétérogène. La coexistence et les interactions de particules de charges opposées confèrent au sol des comportements différents de ceux observés dans les systèmes à charge homogène des régions tempérées. Dans certains sols à *charge variable* (ferralsols et acrisols par exemple), les surfaces des phyllosilicates sont plus ou moins recouvertes par des nanoparticules amorphes ou cristallisées d'oxydes de fer et d'aluminium de charge opposée. Ces revêtements présentent une grande surface réactive et aident la cimentation des particules plus larges les unes aux autres. A cause de ces interactions électrostatiques, des microagrégats stables et difficiles à dispersés sont formés dans les sols à charge variable (Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980).



Fig. 10 – Les agrégats de kaolinite et d'oxydes de fer peuvent prendre une structure de pseudo-sable, ici utilisés pour la confection de Blocs de Terre Comprimée, au Mali.



Fig. 11 – Ségou est une ville du Mali réputée pour ses enduits de terre rouge, dont la couleur est liée à la présence d'hématite, oxyde de fer rouge.

[3] Accumulations locales indurées et de structure interne concentrique
[4] Accumulations locales indurées mais sans organisation interne
[5] Forme de tubes liée à un remplissage de trou de termite, racine, etc.

Profil type d'un ferralsol

Un ferralsol possèdent des horizons très bien différenciés (Tardy, 1993 ; Legros, 2007), bien que ceux-ci soient difficiles à observer en raison de leurs extraordinaires épaisseurs. Sur la Fig. 12, les profondeurs sont données à titre indicatif : le profil présente au total plusieurs dizaines de mètres.

A la base du profil, contre la roche mère, se trouve un horizon qualifié d'isaltérite : il correspond à la roche qui s'altère tout en gardant sa structure[6]. De loin, on pourrait croire que la roche est saine. De près, on s'aperçoit que le matériau perd sa cohésion : un couteau s'y enfonce. A l'appellation isaltérite, certains préfèrent le terme saprolithe qui vient du grec *sapros* = pourri et *lithos* = pierre. Si la structure est conservée, les minéraux d'origine, eux, sont transformés : les feldspaths se transforment en kaolinite, les micas noirs donnent à la fois de la kaolinite et de la goethite. En revanche, quartz et micas blancs sont conservés.

Au-dessus se trouve la lithomarge, aussi appelée saprolithe fine. Dans cet horizon, la structure originelle de la roche (lithostructure) est progressivement désorganisée pour laisser place à une structure caractéristique d'un sol (pédostructure). Les termites sont le principal moteur de cette transformation : elles creusent des galeries de plusieurs dizaines de mètres de profondeur, ingèrent des particules ayant jusqu'à 0,8 mm de diamètre, régurgitent et élaborent des boulettes qui sont leurs briques de construction. La Fig. 13 montre comment ces transformations interviennent. Les galeries sont rebouchées par des matériaux provenant de dessus, dans lesquels la kaolinite (blanc) et le fer (rouge, brun ou jaune) se séparent : la lithomarge est aussi qualifiée d'argiles bariolées (Fig. 14).

Au-dessus se trouvent trois horizons de plus en plus indurés, riches en fer et appauvris en kaolinite en allant vers la surface. Cette induration progressive est liée à la concentration en fer, liée à la disparition des autres éléments, en particulier la silice et en moindre mesure l'alumine. La kaolinite est détruite et les oxydes de fer se concentrent sous forme de goethite, puis, plus haut, sous forme d'hématite. Au fur et à mesure que la concentration en fer progresse, des concrétions ferrugineuses se forment, de plus en plus nombreuses et de plus en plus grandes. Dans l'horizon tacheté, aussi appelé plinthite, des nodules ferrugineux se forment dans une matrice de quartz et de kaolinite : cet horizon est peu induré. Au-dessus, se trouve la carapace, un peu plus riche en fer et indurée, qui se brise à la main. Enfin, au-dessus, la cuirasse est l'aboutissement de cette concentration en fer et de la disparition simultanée de kaolinite : les nodules de fer laissent place à une concrétion massive dure comme de la pierre, appelée aussi pétroplinthite. Cette cuirasse se démantèle en surface sous la forme d'un horizon gravillonaire.

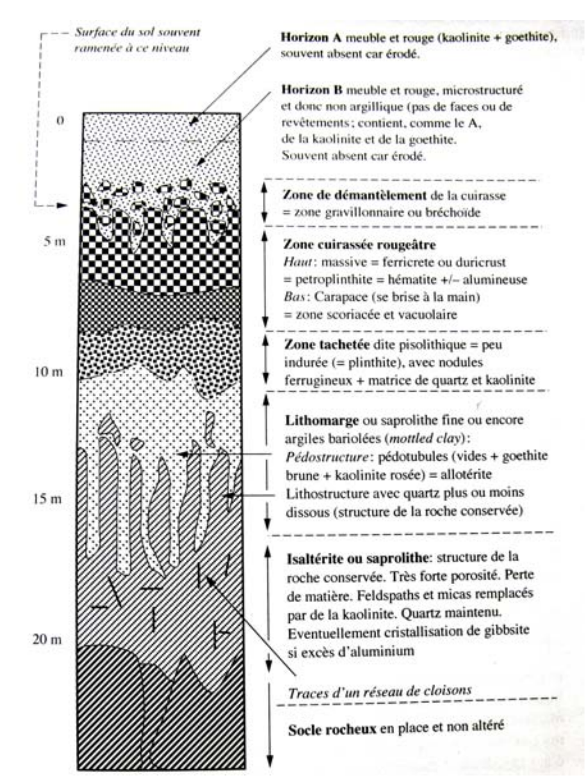


Fig. 12 – Profil type d'un ferralsol. D'après Legros (2007).

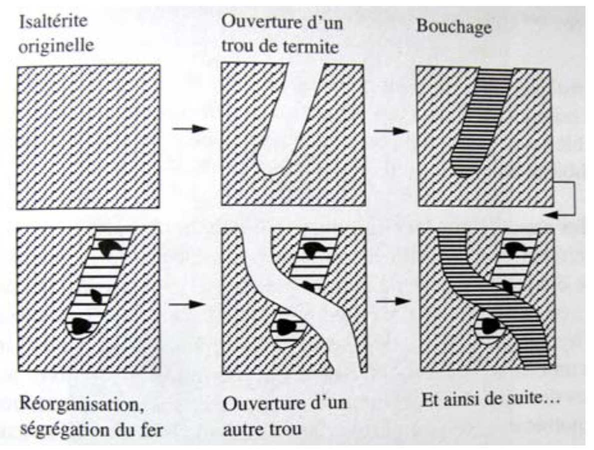
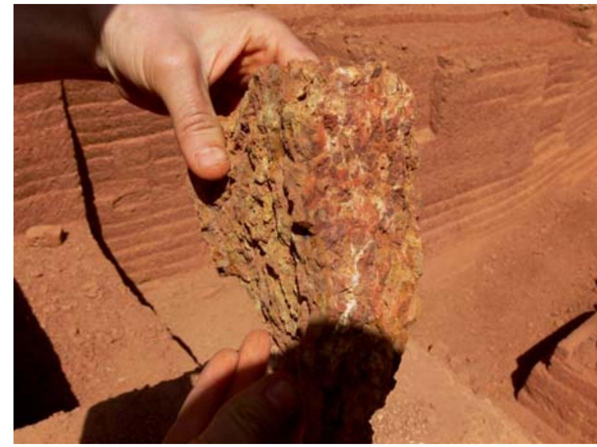


Fig. 13 – Rôle des termites dans l'évolution et l'organisation d'un ferralsol. D'après Legros (2007).


Fig. 14 – Les veines blanches dans un échantillon de ferralsol sont constituées de kaolinite, qui rebouchent les galeries creusées par les termites.

---

[6] Ceci justifie l'appellation « iso-volume-altérite » contractée en isaltérite



Fig. 15 – Carrière de Gargas, où l'ocre du Roussillon est encore en exploitation.

Au dessus de la cuirasse, un horizon meuble et rouge, riche en kaolinite et en goethite, est parfois présent. Les termites, qui vont chercher leurs matériaux de construction utiles à la confection des termiètières sous la cuirasse, dans la lithomarge, sont peut-être à l'origine de cet horizon.

Ocres

Des sols tropicaux, riches en fer et en kaolinite, sont aussi présents en France : ce sont les ocres rouges et ocres jaunes de Provence. Ces paléosols ont été formés il y a 100 millions d'année, à une époque géologique où la Provence connaissait un climat tropical humide. L'altération de sédiments marins, émergés à la suite du rapprochement du bouclier africain, a donné naissance à des dépôts de 15 à 20 mètres d'épaisseur. Les paysages colorés des ocres de Roussillon (**Fig. 15 et Fig. 17**) et du colorado provençal de Rustrel (**Fig. 16**) sont les exemples les plus spectaculaires, bien que l'on trouve des dépôts d'ocres à d'autres endroits comme dans la Nièvre. Les ocres rouges sont constituées d'un mélange d'hématite et de kaolinite tandis que les ocres jaunes sont un mélange de goethite et de kaolinite. Il y a un siècle, ces ocres faisaient l'objet d'une exploitation industrielle (**Fig. 18**) : les matières les plus fines étaient séparées par lavage et servaient de pigments, pour les façades notamment.



Fig. 16 – Colorado de Rustrel.



Fig. 17 – Carrière de Gargas.



Fig. 18 – Anciennes mines de Bruoux



Fig. 20 – Blocs de kaolin après extraction et avant concassage. Photo : www.le-concasseur.com/broyeurs/moulin-de-broyage-de-kaolin

Gisements de kaolin

Outre sa présence dans les sols des régions tropicales et tempérées, où elle est mélangée à d'autres minéraux, la kaolinite se trouve dans des gisements (Fig. 19) de kaolin presque purs (Fig. 20) où elle est exploitée pour l'industrie de la céramique et du papier. Le mot est dérivé du chinois *Gaoling*, signifiant « collines hautes », et qui désigne une carrière située à Jingdezhen, dans la province de Jiangxi, en Chine. Le kaolin est la matière première utilisée dans la fabrication de la porcelaine, découverte et invention chinoise qui a eu lieu à Jingdezhen. Aujourd'hui, le premier pays producteur de kaolin reste les États-Unis d'Amérique. Des gisements importants existent aussi au Brésil, en Ukraine, en Chine, et en Grande-Bretagne, tout particulièrement dans les Cornouailles. En France, il existe des carrières de kaolin à Ploemeur (Morbihan), Berrien (Finistère), Échassières (Allier), Saint-Yrieix (Haute-Vienne), Larnage (Drôme) et Rochefort-Samson (Drôme).

Les gisements sont dits « primaires » lorsqu'ils proviennent de l'altération sur place de roches granitiques. Le kaolin, qui provient de l'altération des feldspaths, est alors mélangé à des paillettes de mica et des sables de quartz, directement hérités du granite. Les gisements « secondaires » résultent de l'entraînement de kaolin à partir de gisements primaires, et de sa redéposition. Ces dépôts se forment dans des poches plutôt qu'en vastes couches stratifiées et ils sont relativement exempts d'impuretés minérales comme le fer, d'où leur couleur blanche caractéristique.

Un gisement de kaolin primaire se forme lorsque l'érosion est plus lente que l'altération. Dans le cas contraire, l'érosion donne naissance à un chaos granitique. A Ploemeur (Thomas, P., 2006), le granite est complètement altéré sur une épaisseur d'au moins 100 mètres sous la surface actuelle (Fig. 21). Le gisement est un mélange de quartz, de muscovite et de quelques feldspaths résiduels dans une matrice argileuse faite de kaolin. Les exploitants de ces carrières sortent l'ensemble de la roche altérée, la concassent et la broient, ce qui est assez facile vu son degré d'altération, mélangent le broyat à de grandes quantités d'eau, et laissent décanter. Les fines particules de kaolin, les dernières à sédimenter, sont alors récupérées au sommet des bacs de décantation.



Fig. 21 – Carrière de kaolin de Ploemeur en Bretagne.

Fig. 19 – Mine de kaolinite dans l'oblast de Roussée en Bulgarie. Photo : Nikola Gruev, wikipédia.



Fig. 22 – Kaolinites de tailles exceptionnellement élevées (dimensions latérales de l'ordre de 10 à 20 µm) cristallisées dans un grés. La forme en plaquette hexagonale Les kaolinites des sols sont de 4 à 200 fois plus petites. Photo : Liewig.

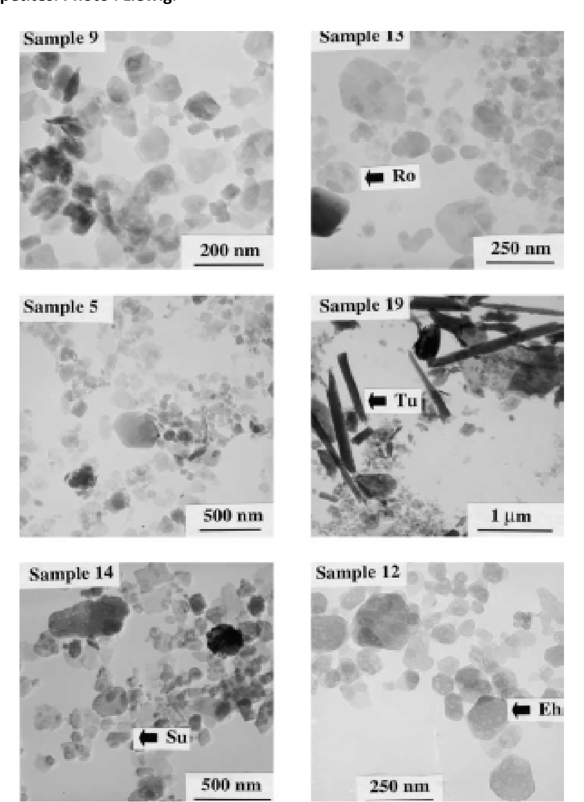


Fig. 23 – Kaolinites de très petites tailles, inférieures à 100 nm, observées dans des sols tropicaux au Brésil. D'après Melo et al. (2001).

Taille et morphologie des particules

Les kaolinites sont des particules planes (Fig. 22) dont le rapport entre les dimensions latérales et l'épaisseur est équivalent à celui d'une pièce de monnaie. Le rapport de forme (diamètre/épaisseur) des kaolinites est très faible par rapport aux autres argiles : Brady et al. (1996) mesurent un rapport de forme compris entre 2 et 10 pour des kaolinites de gisement, alors que celui des smectites peut dépasser 500 (Tombacz et Szekeres, 2004 ; 2006 ; Wan et Tokugana, 2002). Les plaquettes de kaolinite sont donc plus épaisses. Les bords représentent jusqu'à 20% de la surface totale, tandis qu'ils ne constituent qu'1% de la surface totale des smectites. Les propriétés rhéologiques des argiles étant en grande partie contrôlées par des assemblages de type bord-face, il semble que ce rapport de forme confère aux kaolinites une plus grande sensibilité de la viscosité des dispersions aux variations de pH et de force ionique (Cf. P°X). Les kaolinites de gisement, très bien cristallisées, ont souvent l'apparence de plaquettes hexagonales régulières, contrairement à leurs homologues des sols, qui adoptent une morphologie plus accidentée. L'extension latérale des plaquettes est de l'ordre du micron et leur épaisseur est de quelques dixièmes de microns. Le tableau de Ma et Eggleton (1999a) de la Fig. 24) relève des valeurs de a littérature allant de 0,4 à 1,5 microns pour les dimensions latérales et allant de 18 à 81 nm pour l'épaisseur. Brady et al. (1996) mesurent des épaisseurs comprises entre 40 et 70 nm, ce qui représente un empilement de 50 à 100 feuillets. Les kaolinites des sols, en particulier celles des zones tropicales, sont généralement plus petites et n'excèdent pas 0,1 micron (Fig. 23) tandis que les argiles de gisement peuvent atteindre plusieurs microns : les plus grandes sont donc environ 50 fois plus grandes que les plus petites. Des cristallites de très grande taille sont parfois présents dans les grès (Fig. 22). La taille jouant un rôle prépondérant sur toutes les autres propriétés (gonflement, capacité d'échange cationique, cohésion, etc.), il est délicat d'extrapoler le comportement d'une argile à partir de sa simple appartenance à une famille minéralogique. Par exemple, si les kaolinites sont connues dans nos régions pour produire des matériaux friables et qui résistent mal aux eaux de pluie, il est probable que des kaolinites de très petites tailles, comme celles qui se trouvent dans les zones tropicales, possèdent de très bonnes propriétés de cohésion. Des kaolinites de différentes formes et tailles peuvent coexister au sein d'un même horizon de sol. Dans les ferralsols (Tardy, 1993), des microcristaux de grande taille (5 microns) cohabitent avec des particules extrêmement fines (< 0,5 microns). Les premières, bien cristallisées, dérivent de l'altération des micas (10-50 microns) de la roche-mère et contiennent peu de défauts (substitution en fer inférieure à 1%). Les processus d'altération entraînent la dissolution d'une partie de ces particules de grande taille.

Fig. 24 – Dimensions du cristal et capacité d'échange cationique expérimentale et théorique de différentes kaolinite. D'après Ma et Eggleton (1999a).

Table 3. Comparison of theoretical CEC with experimental CEC and the crystal size.

Sample no.	Clay fraction (nm)	Diameter: l (nm)	Thickness: h (nm)	CEC(e) $x = 1$	CEC(b) $y = 1$	CEC(s)	Theoretical CEC[1] (mol Kg^{-1})	Experimental CEC (mol Kg^{-1})	CEC(e) $x = 2$	CEC(b)[2] Calculated	CEC(b)[3] (%)
PONG7	<2000	1200	81	0.007	0.017	0.001	0.025	0.028	0.013	0.014	49
PONG7	500–1000	750	59	0.011	0.023	0.001	0.035	0.034	0.021	0.011	33
GV57	500–1000	750	18	0.011	0.077	0.003	0.090	0.100	0.021	0.076	76
ST	<2000	1000	38	0.008	0.036	0.001	0.046	0.046	0.016	0.029	62
NT	<2000	1000	36	0.008	0.038	0.002	0.048	0.050	0.016	0.032	65
PF	<2000	1000	41	0.008	0.034	0.001	0.043	0.052	0.016	0.035	67
C1175	1000–2000	1500	32	0.005	0.043	0.002	0.050	0.054	0.011	0.042	77
C1175	500–1000	750	35	0.011	0.039	0.002	0.052	0.056	0.021	0.033	59
C1875	1000–2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1875	500–1000	750	44	0.011	0.031	0.001	0.043	0.044	0.021	0.021	49
C1875	200–500	400	39	0.020	0.035	0.001	0.057	0.050	0.040	0.009	17
C1925	1000–2000	1500	54	0.005	0.026	0.001	0.032	0.038	0.011	0.026	69
C1925	500–1000	750	42	0.011	0.033	0.001	0.045	0.044	0.021	0.021	49

[1] Theoretical CEC = CEC(e)(x = 1) + CEC(b)(y = 1) + CEC(s).
[2] Calculated CEC(b) = Experimental CEC − CEC(e)(x = 2) − CEC(s).
[3] CEC(b)% = Calculated CEC(b)/Experimental CEC × 100.

Elles reprécipitent pour former les deuxièmes, qui sont plus petites, plus désordonnées et plus riches en fer (> 2%). De plus leur morphologie n'est pas toujours plane, par exemple en forme de « coquille » selon l'expression de **Tardy (1993)**. Cette plus faible dimension est à mettre en rapport avec la plus grande proportion de défauts au sein du cristal, qui lui-même est à mettre en relation avec l'augmentation de la charge de surface des particules.

Propriétés de surface

Lorsque l'on considère les propriétés de surface de la kaolinite, il est essentiel de faire une distinction entre les propriétés de surface des feuillets situés à l'intérieur de la plaquette et les propriétés de surface extérieures de la plaquette. En effet, les feuillets intérieurs et les feuillets extérieurs (dont une des deux faces est en contact avec la solution aqueuse) possèdent des charges de surface différentes. Celles des premiers contrôlent les faibles propriétés de gonflement et de fissuration des kaolinites. Celles des seconds contrôlent l'état de dispersion et les différents modes d'organisations spatiales des plaquettes, qui elles-mêmes influencent les propriétés rhéologiques du matériau saturé d'eau.

Propriétés de surface des feuillets intercristallins

La neutralité et l'épaisseur du feuillet

La liaison des feuillets face contre face au sein d'un cristal provient de leur extrême proximité, elle-même liée à l'absence de cations interfoliaires, elle-même liée à la neutralité du feuillet. Cette neutralité provient de l'absence de défauts (substitutions isomorphes) à l'intérieur du réseau cristallin. Par conséquent, dans le cristal, l'épaisseur du feuillet et de l'espace interfoliaire est de seulement 7 Å (Fig. 25).

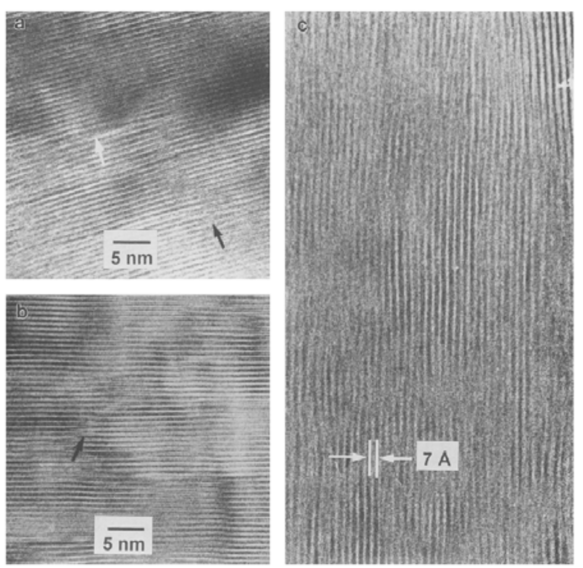


Fig. 25 – Images en Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution montrant l'empilement des feuillets à 7 A pour 3 kaolinites d'origines différentes. D'après Ma et Eggleton (1999b).

L'absence de gonflement intercristallin

L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal de kaolinite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercristallin lorsqu'il est plongé dans l'eau (**Fig. 26**). La quantité d'eau nécessaire pour liquéfier une boue de kaolinite est ainsi beaucoup plus faible que celle nécessaire pour liquéfier une boue d'argile gonflante de type smectite (**Fig. 27**). Au séchage, une boue de kaolinite présente ainsi beaucoup moins de retrait (**Fig. 28**).



Fig. 26 – Différence de gonflement dans l'eau entre une kaolinite (à droite) et une argile gonflante de type smectite (à gauche).



Fig. 27 –Différence de viscosité entre une boue de kaolinite (à droite) et une boue de smectite (à gauche) pour un même ratio solide/liquide.

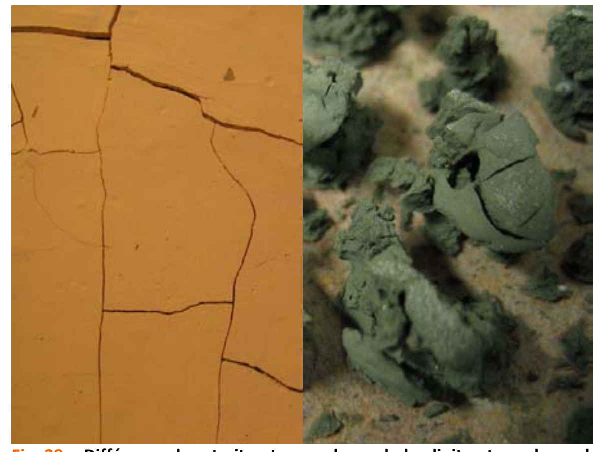


Fig. 28 – Différence de retrait entre une boue de kaolinite et une boue de smectite.

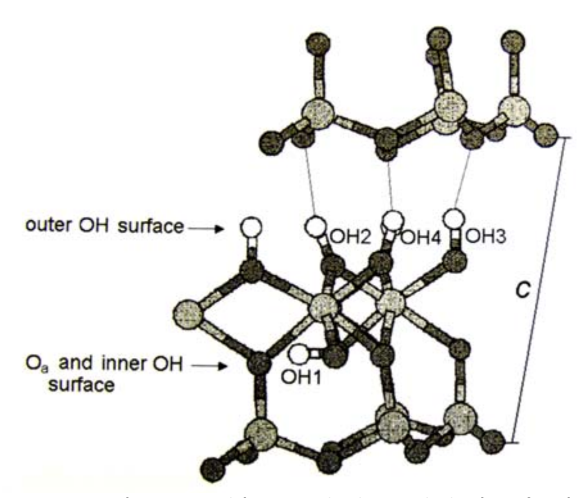


Fig. 29 – Représentation schématique des liaisons hydrogènes formées entre les hydroxyles de la face octaédrique et les oxygènes de la face tétraédrique du feuillet suivant dans un cristal de kaolinite. D'après Brigatti et al. (2006).

La nature des liaisons interfoliaires

La superposition d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'alumine conduit le feuillet à présenter deux grandes faces différentes. La couche tétraédrique présente vers l'extérieur un plan d'atome d'oxygènes (dont la valence est intégralement complétée par le silicium Si^{4+}) tandis que la couche octaédrique présente vers l'extérieur un plan d'hydroxyles, chaque oxygène étant lié à un atome d'hydrogène (Fig. 29). Lorsque deux feuillets s'empilent dans le cristal, un tapis d'hydroxyles fait face à un tapis d'oxygènes. Cette disposition favorise les liaisons hydrogènes, auxquelles s'ajoutent les interactions attractives de Van Der Waals liées à la grande proximité des feuillets. Ainsi ces derniers sont ordinairement inséparables et l'empilement de plusieurs dizaines à centaines de feuillets produit des plaquettes rigides et indéformables. Quelques équipes de recherche ont cependant réussi à séparer les feuillets de kaolinite en utilisant de petites molécules à fort moment dipolaire, comme l'urée par exemple (**Gardolinski et al., 2001**). Celles-ci agissent comme des « ciseaux moléculaires » capables de couper les liaisons hydrogènes existantes et de les remplacer par de nouvelles en s'intercalant entre les feuillets.

<u>*Propriétés de surface de la plaquette*</u>

La plaquette de kaolinite possède des densités de charge de surface hétérogènes dont la nature exacte fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses discussions. Cette hétérogénéité est liée à la présence de 3 faces cristallines qui possèdent des propriétés de surface différentes : la face basale tétraédrique, la face basale octaédrique et les bords. De plus, il n'est pas rare que dans les sols, les cristaux de kaolinite soient recouverts par un ou plusieurs feuillets de nature différente (feuillet de smectite ou de pyrophyllite) : la grande face recouverte présente alors les propriétés de surface d'une smectite ou d'une pyrophyllite.

Une particule chargée

Malgré la neutralité du feuillet intercristallin, la plaquette de kaolinite est chargée. Ainsi la Capacité d'Echange Cationique de la kaolinite n'est pas nulle : elle est de l'ordre de 10 cmol (+)/kg. Cette valeur est bien plus faible que la CEC de la smectite (environ 100 cmol(+)/kg) et de l'illite (25 cmol(+)/kg). Il ne faut toutefois pas en déduire que la densité de charge négative de surface d'une plaquette de kaolinite est beaucoup plus faible que celle d'une illite ou d'une smectite. En effet, cette charge négative se répartit sur une surface bien plus petite dans le cas d'un cristal de kaolinite (environ 20 m^2/g) que dans le cas d'une smectite (environ 800 m^2/g) ou d'une illite (environ 100 m^2/g). Un calcul rapide du rapport entre ces valeurs moyennes de CEC de ces 3 argiles et ces valeurs moyennes de leurs surfaces spécifiques indiquent une densité de charge négative de surface moyenne de 5 $\mu mol/m^2$ pour la kaolinite, de 1,5 $\mu mol/m^2$ pour la smectite et 2,5 $\mu mol/m^2$ pour l'illite. La plaquette de kaolinite présente donc une réactivité de surface importante et les propriétés colloïdales des mélanges kaolinite/eau sont sensibles aux variations de composition chimique de la solution aqueuse (pH et force ionique par exemple).

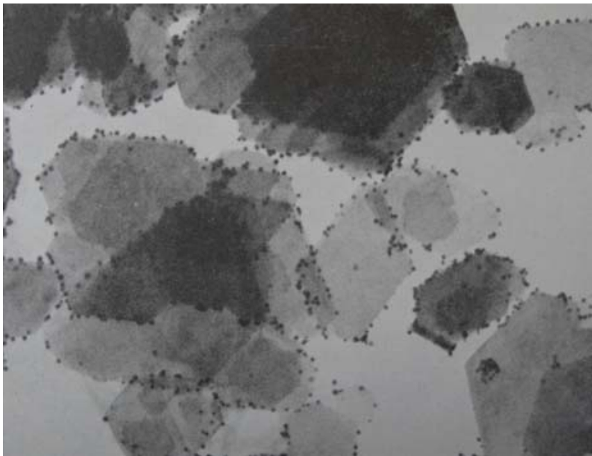


Fig. 30 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après Thiessen (1942).

Charges variables et permanentes

Les propriétés colloïdales particulières des argiles proviennent de la coexistence simultanée de charges électriques variables et de charges électriques permanentes à la surface des cristallites (**Bolland et al., 1980 ; Schroth et Sposito, 1997 ; Sposito, 1992**) : cette dualité différencie les argiles des oxydes, ces derniers présentant exclusivement des charges variables qui varient avec le pH et la force ionique. Lorsque le milieu s'acidifie, des protons viennent se fixer sur des oxygènes libres de surface et la charge tend à devenir positive. A l'inverse, lorsque le milieu devient basique, certains sites hydroxylés de surface libèrent des protons dans la solution et la charge surfacique devient négative. Les charges permanentes sont dues à des défauts à l'intérieur des feuillets. Certains cations du réseau cristallin sont remplacés par des atomes de valences plus faibles (Mg^{2+} remplace Al^{3+} dans un site octaédrique ou Al^{3+} remplace Si^{4+} dans un site tétraédrique par exemple). Les substitutions s'effectuent entre cations de tailles similaires : on

parle donc de substitutions isomorphes. Elles créent un excès de charges négatives qui ne varient pas avec le pH. La question qui n'est pas parfaitement résolue pour la kaolinite est la suivante : comment se répartissent les charges permanentes et les charges variables sur la face tétraédrique, la face octaédrique et les bords ?

Le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords

Il est fréquent de considérer que les grandes faces portent des charges permanentes (substitutions de cations Al^{3+} par des cations M^{2+} dans la couche octaédrique et de cations Si^{4+} par des cations M^{3+} dans la couche tétraédrique) tandis que les bords présentent des charges variables. Cette hétérogénéité de charge est magnifiquement illustrée par le cliché de la Fig. 30, où des particules colloïdales d'or, chargées négativement, sont adsorbées uniquement sur les bords des plaquettes, et non sur les faces. Cette interprétation fut d'abord présentée par **Van Olphen (1963)**, puis reprise par bien d'autres chercheurs (**Rand et Melton, 1977 ; William et William, 1978**). Elle permet de donner une explication claire et cohérente aux variations de viscosité d'une boue de kaolinite en fonction du pH (cf p.X).

Limites du modèle

Les Fig. 31 et Fig. 32 montrent les différences de Capacités d'Echanges Cationiques et Anioniques entre la gibbsite et la kaolinite en fonction du pH. Ces deux courbes confirment et contredisent à la fois le modèle des charges permanentes sur les faces et variables sur les bords présenté précédemment.

Elles le confirment parce qu'elles mettent clairement en évidence la différence entre le comportement de type oxyde de la gibbsite, uniquement gouverné par des charges variables avec le pH, et le comportement de type argile de la kaolinite, caractérisé par la présence simultanée de charges variables et permanentes. En effet, pour la gibbsite, les Capacité d'Echanges Cationiques et Anioniques s'annulent au même pH : à ce pH, la charge de surface est nulle, au-dessus, elle est négative, au-dessous, elle est positive. Pour la kaolinite, il n'existe aucun pH où la CEC et la CEA sont simultanément nulles : la particule est toujours chargée. Au pH où la CEC et la CEA sont égales, la quantité de charges négatives est égale à la quantité de charges positives. A ce pH, la mobilité électrophorétique est nulle (Fig. 33) car la particule est globalement neutre, bien qu'elle porte des charges positives et négatives. Cette situation est caractéristique des argiles, dont la proportion de charges permanentes ne varie ni avec le pH, ni avec la force ionique.

Elles le contredisent parce qu'elles remettent en question la vision d'une CEC fixe essentiellement liée à la présence d'une charge permanente sur les grandes faces : la CEC varie fortement avec le pH. Il est clair que les charges variables contribuent aussi à la CEC. Comme dans le cas de la gibbsite, cette contribution varie avec le pH. **Ma et Eggleton (1999a)** ont calculé que les charges permanentes ne contribuent qu'à 5% de la CEC de la kaolinite. Selon eux, la quantité de charge variable des bords est trop faible pour pouvoir expliquer la grande variation de la CEC de la kaolinite avec le pH : cela signifie que des charges variables sont également présentes sur les faces. Dans ce modèle, **Ma et Eggleton (1999a)** considèrent que la CEC totale est la somme d'une contribution d'une charge permanente présente sur la face tétraédrique, d'une charge variable présente sur les bords ainsi que d'une charge variable présente sur la face octaédrique : selon eux, la majeure partie de la CEC est liée à la charge variable présente sur la face octaédrique. Les résultats expérimentaux s'accordent très bien avec le modèle (Fig. 24).

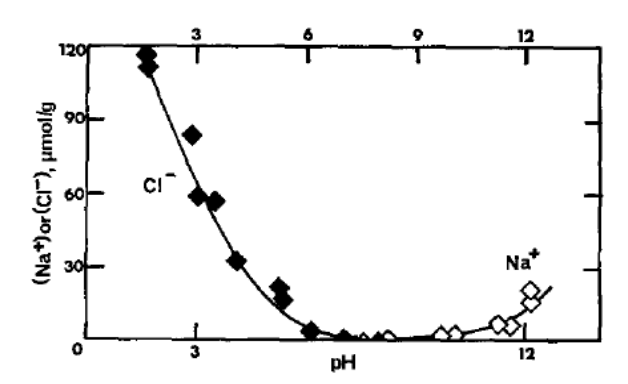


Fig. 31 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de gibbsite. D'après Ferris et Jepson (1975).

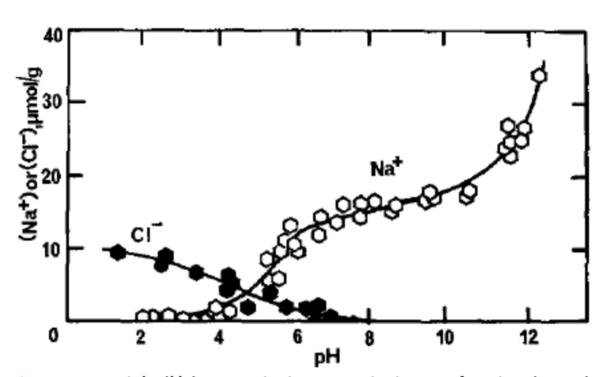


Fig. 32 – Capacités d'échange anionique et cationique en fonction du pH de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

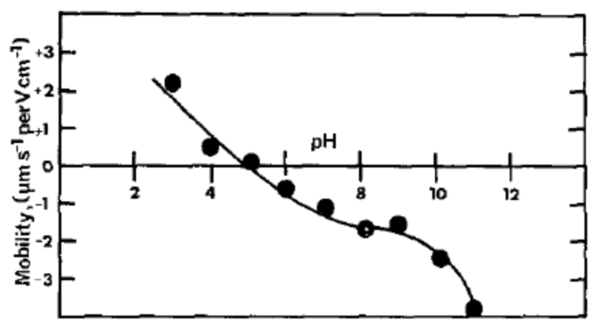


Fig. 33 – Mobilité électrophorétique de particules de kaolinite. D'après Ferris et Jepson (1975).

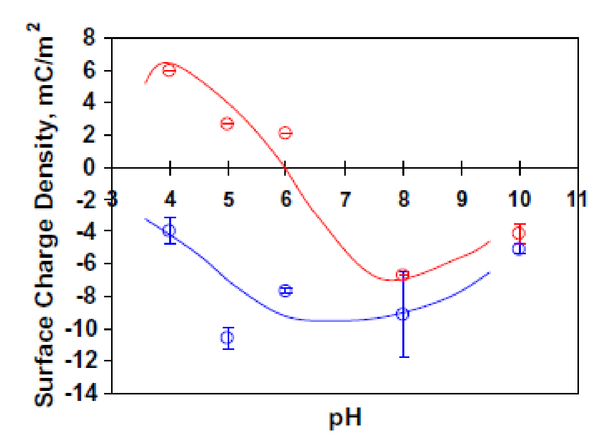


Fig. 34 – Charges de surface de la face tétraédrique (bleu) et de la face octaédrique (rouge) en fonction du pH, mesurée à l'aide d'un Microscope à Force Atomique. D'après Gupta et Miller (2010).

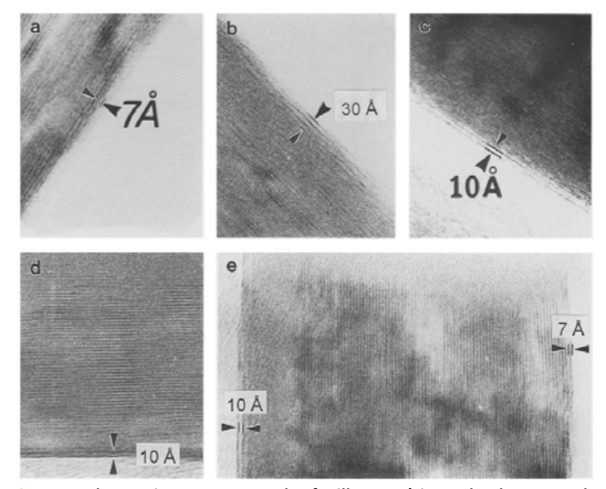


Fig. 35 – Observation par HRTEM des feuillets extérieurs de plaquettes de kaolinite. a – feuillet à 7 A attendu. b – 3 feuillets à 10 A recouvrent la plaquette. c – 1 feuillet à 10 A recouvre la plaquette. d – Idem – e – Un feuillet à 10 A sur une face et un feuillet à 7 A sur l'autre. D'après Ma et Eggleton (1999b).

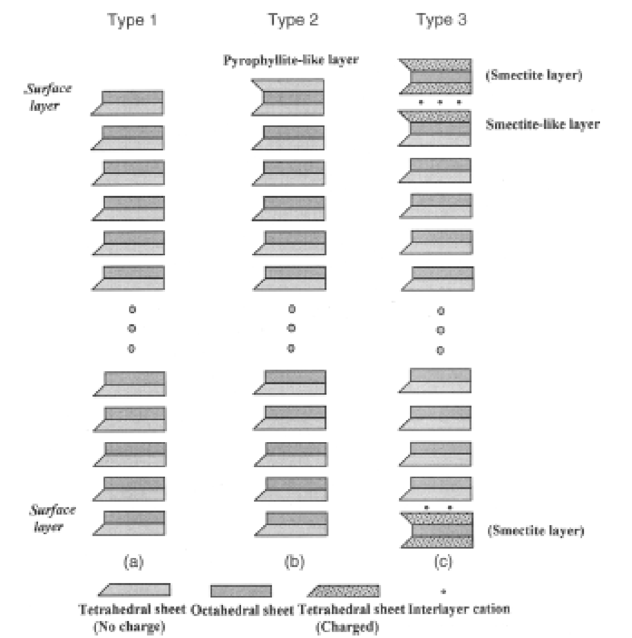


Fig. 36 – Classification des kaolinites selon trois types différents en fonction de la nature des feuillets extérieurs. D'après Ma et Eggleton (1999b).

Le modèle des charges permanentes sur la face tétraédrique et des charges variables sur la face octaédrique et sur les bords

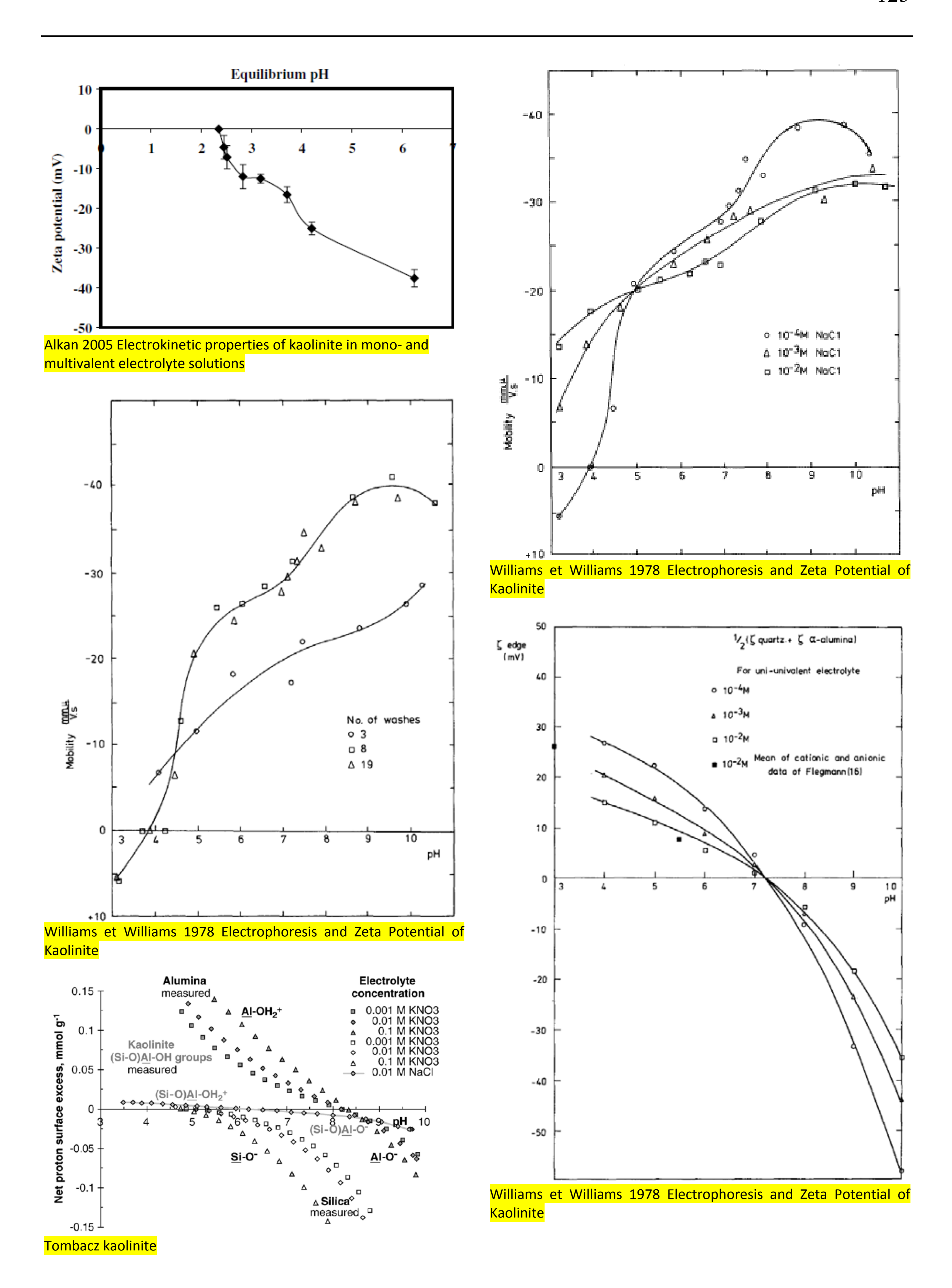
En résumé, la face octaédrique ne porte pas de charge permanente due à des substitutions isomorphes mais une charge variable, comme les bords. Cette proposition a été récemment confirmée par mesure directe à l'aide d'un microscope à force atomique (**Gupta et Miller, 2010 - Fig. 34**). Ces mesures par AFM indiquent que la face octaédrique est positive en dessous de pH 6 et négative au-dessus de pH 8, le point isoélectrique se situant entre ces deux pH, tandis que la face tétraédrique est négative sur toute la plage de pH mesurée (entre pH 4 et pH 10). Ces résultats soulèvent un certain nombre de questions.

Comment expliquer le célèbre cliché de **Thiessen (1942)** (Fig. 30) qui montre clairement un résultat différent (bords positifs, faces octaédrique et tétraédrique négatives) ? Une première hypothèse est que les bords présentent un point isoélectrique différent et supérieur à celui de la face octaédrique : **Thiessen (1942)** aurait alors réalisé son cliché à un pH situé entre les PIE des bords et de la face octaédrique. Une deuxième hypothèse est que la face octaédrique de la kaolinite utilisée par **Thiessen (1942)** est recouverte par des feuillets de type 2:1 (voir paragraphe ci-dessous). Il serait intéressant de reproduire l'expérience de **Thiessen (1942)** avec une kaolinite dont on sait que la face octaédrique n'est pas recouverte par un feuillet de nature différente et à un pH inférieur à 6, afin de confirmer les mesures obtenues par AFM : l'observation au MET devrait alors montrer des particules d'or colloïdales négatives adsorbées à la fois sur les bords et sur les faces octaédriques, mais pas sur les faces tétraédriques.

D'autre part, comment expliquer que les grandes faces de la gibbsite (**cf p°X**) possèdent des propriétés de surface différentes de la couche octaédrique de la kaolinite (souvent appelée couche gibbsitique) ? Les sites hydroxyles de surface de la face octaédriques sont coordinés à deux aluminiums (dicoordinés), alors que les bords présentent des sites hydroxylés monocoordinés et sont pour cette raison beaucoup plus réactifs.

3 types différents de kaolinite

Par ailleurs, le résultat précédent, obtenu par AFM, ne peut pas être généralisé à toutes les kaolinites. **Ma et Eggleton (1999b)** ont mis en évidence, par Microscopie Electronique à Transmission à Haute Résolution (Fig. 35), l'existence de 3 types différents de kaolinite (**Fig. 36**), selon la nature des feuillets extérieurs de la plaquette. Le type I possède les propriétés de surface attendues : une face tétraédrique d'un côté et une face octaédrique de l'autre. Le type II correspond à une particule de kaolinite pour laquelle la face octaédrique est recouverte par un feuillet de type 2:1 de pyrophyllite : les deux grandes faces de la plaquettes en contact avec la solution aqueuse sont tétraédriques. Pour le type III, un ou plusieurs feuillets de smectites peuvent recouvrir les deux faces pour former une sorte d'interstratifié kaolinite-smectite qui n'a été identifié que pour des kaolinites faiblement cristallisées : ces feuillets de smectites et leurs espaces interfoliaires conduisent à des CEC beaucoup plus importantes.



Alkan 2005 Electrokinetic properties of kaolinite in mono- and multivalent electrolyte solutions

Williams et Williams 1978 Electrophoresis and Zeta Potential of Kaolinite

Tombacz kaolinite

Williams et Williams 1978 Electrophoresis and Zeta Potential of Kaolinite

Williams et Williams 1978 Electrophoresis and Zeta Potential of Kaolinite

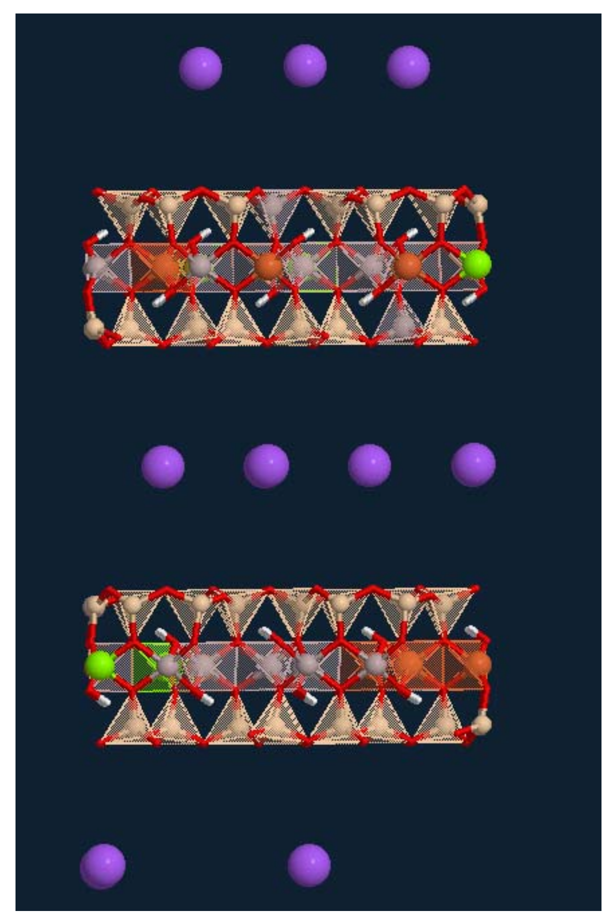


Fig. 39 – **Le feuillet est constitué de 4 plans d'atomes d'oxygènes entre lesquels viennent se loger des atomes de silicium, d'aluminium, de fer ou de magnésium. Représentation polyédrique du feuillet de smectite, faisant apparaître en transparence les substitutions isomorphes, en vert et orange dans la couche octaédrique, et en gris dans la couche tétraédrique. http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.**

Smectites

Structure cristallochimique

Les smectites ont des feuillets de type 2 : 1, constitués d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (Fig. 39). Contrairement au feuillet de kaolinite, les deux grandes faces extérieures du feuillet sont donc identiques. Leur surface est constituée d'un tapis d'oxygènes reliés à deux atomes de silicium Si^{4+} en coordination tétraédrique. La valence de ces oxygènes de surface est donc remplie, et ils ne peuvent pas fixer de protons : leur réactivité de surface est donc très faible. La grande réactivité de surface des smectites provient de substitutions de cations tétraédriques ou octaédriques à l'intérieur du feuillet. Leur nombre est relativement important (de l'ordre de 0.35 charge par ½ maille), bien que les smectites présentent un déficit de charges surfaciques plus faibles que les illites. Ce déficit de charge varie de 0,25 à 0,6 charges négatives par ½ mailles. Il est compensé par des cations interfoliaires plus mobiles que les cations potassium K^+ des illites. Ces cations sont le plus souvent des ions calcium Ca^{2+} (smectite calcique), des ions magnésium Mg^{2+} ou sodium Na^+ (smectite sodique). L'eau peut facilement pénétrer entre les feuillets grâce à la grande énergie d'hydratation de ces cations interfoliaires, ce qui leur donne une surface accessible à l'eau théorique très importante (800 m^2/g). Les smectites sont des argiles gonflantes et la séparation des feuillets en présence d'eau peut se poursuivre jusqu'à de très grandes distances. Les feuillets sont flexibles et s'empilent de manière beaucoup moins ordonnée que pour les kaolinite ou les illites : ils forment des « paquets » à l'inverse des épaisses plaquettes rigides des kaolinites. Ces paquets ne sont pas aussi flexibles que les feuillets : cette flexibilité est réduite par l'accolement induit par certains cations hydratés. Les smectites constituent un groupe de phyllosilicates qui se subdivisent en 4 espèces principales (Fig. 40) en fonction de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la charge dans le feuillet. On distingue ainsi les smectites dioctaédriques, pour lesquelles deux octaèdres sur trois sont remplis par un aluminium Al^{3+}, des smectites trioctaédriques, pour lesquelles tous les octaèdres sont remplis par un magnésium Mg^{2+}. On distingue également les smectites dont le déficit de charge est essentiellement localisé dans la couche tétraédrique (Al^{3+} remplace Si^{4+}) et celles dont la charge est essentiellement localisée dans la couche octaédrique (Mg^{2+} remplace Al^{3+} ou Li^+ remplace Mg^{2+}). La montmorillonite est une smectite dioctaédrique à substitutions octaédriques. L'hectorite est une smectite trioctaédrique à substitutions octaédriques. La beidellite est une smectite dioctaédrique à substitutions tétraédriques. La saponite est une smectite trioctaédrique à substitutions tétraédriques. La beidellite et la saponite présentent une charge supérieure à celle de la montmorillonite et de l'hectorite. Les smectites à faible charge et à substitutions octaédriques gonflent davantage que les autres. La nontronite est un équivalent ferrifère de la beidellite (Fe^{3+} remplace Al^{3+} dans les sites octaédriques).

Fig. 40 – **Classification des smectites en fonction de la charge, de la nature de la couche octaédrique et de la localisation de la substitution dans le feuillet. D'après Duc et al (2005a).**

Charge (x) moles per half unit cell	Dioctahedral		Trioctahedral
1:1 Sheet	Kaolinite		Serpentine
0	$Al_2Si_2(O_5)(OH)_4$		$Mg_3Si_2(O_5)(OH)_4$
2:1 Sheet	Pyrophyllite		Talc
0	$Al_2\ Si_4(O_{10})(OH)_2$		$Mg_3Si_4(O_{10})(OH)_2$
Smectites		Octahedral substitutions	
	Montmorillonite		Hectorite
0.2–0.6	$(Al_{2-x}Mg_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$		$(Mg_{3-x}Li_x)Si_4(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$
		Tetrahedral substitutions	
	Beidellite		Saponite
	$Al_2(Si_{4-x}\ Al_x)(O)_{10}(OH)_2(CEC)_x$		$Mg_3(Si_{4-x}Al_x)(O_{10})(OH)_2(CEC)_x$
Micas	Illite		Vermiculite
0.6–0.9	$(Al_{1.75}R_x)Si_{3.5}Al_{0.5}(O_{10})(OH)_2K_{0.75}$		$(MgFe_3)(Si_{4-x}Al_x)(O_{10})(OH)_2Mg_x$
	Glauconite		Phlogopite
1	$(Al_{2-x}Fe^{3+}Fe^{2+}Mg)(Si_{3.75}Al_{0.25})(O_{10})(OH)_2K$		$Mg_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$
	Muscovite		Biotite
	$Al_2(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2K$		$(Mg,Fe^{2+})_3(Si_3Al)(O_{10})(OH)_2(K)$

Occurrence dans la nature

Les terres qui contiennent des smectites ne sont quasiment pas utilisées pour la construction à cause de leur grande capacité de gonflement et de fissuration (Fig. 41). Cependant leur cas est présenté ici car elles sont, avec la kaolinite, les argiles les plus étudiées. Il existe, en particulier, beaucoup moins de données dans la littérature sur les autres argiles 2 : 1. Les montmorillonites, découvertes pour la première fois en France près du village de Montmorillon, sont largement utilisées dans l'industrie pour leur capacité de gonflement. Elles sont exploitées à partir de gisements naturels (Wyoming USA, Grèce, Afrique du Nord). Le gisement de Fort Benton aux Etats-Unis, dont la montmorillonite a été baptisée bentonite, est particulièrement intéressant parce que les argiles sont naturellement saturées par du sodium[7], ce qui permet d'obtenir un gonflement encore plus grand.


Fig. 41 – Fissures de retrait dans un vertisol lors de la période sèche. http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_06b.jpg

La montmorillonite et les smectites trioctaédriques (hectorites et saponites) sont quasiment absentes des sols naturels, où les espèces les plus abondantes sont la beidellite et la nontronite (**Robert, 1996 ; De Boodt et al., 1990**). Dans de nombreux endroits de fortes altérations, une gamme étendue de minéral parental s'altère dans un premier temps pour former de la smectite, qui, au fur et à mesure que l'altération progresse, se transforme à leur tour en kaolinite. La smectite est une étape intermédiaire entre les argiles hérités de la roche, telles que les illites, et les argiles très transformées et néoformées, telles que les kaolinites. Ainsi dans les régions subtropicales de fortes altérations, les sols rouges riches en kaolinite sont fréquents sur les pentes bien drainées tandis que des sols noirs riches en smectites se trouvent dans les dépressions. Les smectites se forment dans les sols mal drainés, légèrement alcalins, dont les solutions constituent une « soupe de cations » favorable à leur formation : Al^{3+} et des concentrations modérées de Si, Mg et/ou Ca. Lorsque K^+ est présent, la formation d'illite est favorisée. Ces conditions sont réunies dans les sols où une eau de drainage de composition appropriée s'accumule, ou dans lesquels le séchage saisonnier concentre les solutions produites par l'altération pendant la saison humide. Ces conditions sont artificiellement reproduites par l'homme dans les rizières, où la proportion de smectite est importante. Les smectites sont aussi produites par transformation des micas dans lesquels le potassium interfoliaire est remplacé par des cations alcalino-terreux. Des transformations concomitantes dans le feuillet réduisent alors la charge surfacique. Une altération plus poussée aboutit à la kaolinite, en passant parfois par des interstratifiés smectite-kaolinite.


Fig. 42 – Sol de rizière en Indonésie labouré à la main. Les gros blocs naturellement découpés par la fissuration sont retournés un par un. Photo : Alain Ruellan, www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/images/sol314.jpg

Les smectites représentent les minéraux dominants des *vertisols* (**Legros, 2007**) et sont responsables de leurs propriétés, dont le trait le plus commun est leurs larges fissures qui apparaissent lors de la saison sèche. Le nom vertisol provient du latin vertigo (mouvement tournant). Ces sols bougent au cour des cycles d'humidification et de séchage. Ils représentent 2,5% des sols du monde. Ils sont particulièrement présents dans les zones subtropicales où alternent des saisons sèches et humides marquées. Les beidellites ferrifères et les nontronites sont les argiles les plus représentées dans ces sols, bien qu'elles soient accompagnées aussi de kaolinite, illite, interstratifiés smectite-kaolinite et parfois chlorite. Ces sols, souvent sombres, ont été identifiés dans beaucoup de pays par des appellations vernaculaires spécifiques : *Argiles Noires tropicales*, *Tirs* (Maroc), *Black Cotton Soils* (Inde et Afrique), *Smolnitsa* (Europe de l'Est). La construction de bâtiments sur ces sols pose souvent de gros problèmes, comme cela est illustré par la Fig. 43.


Fig. 43 – Apparition de larges fissures dans un mur en briques en raison du mouvement du sol, riche en smectite. http://soils.cals.uidaho.edu/soilorders/i/Vert_08b.jpg

[7] les argiles naturelles sont le plus souvent saturées par des ions divalents comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} en raison de la plus grande affinité des surfaces pour les ions multivalents. Les smectites vendues dans le commerce, calciques à la base, sont échangées par du sodium à l'aide de carbonate de sodium, afin d'accroître leurs capacités de gonflement.

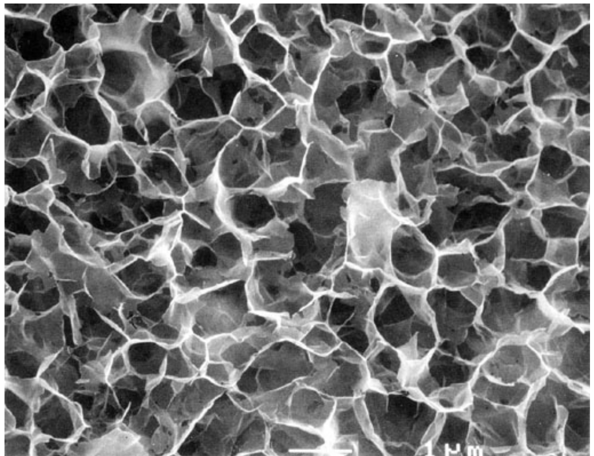


Fig. 44 – Image MEB de smectite. A cette échelle, il est impossible de distinguer des particules individuelles. La microstructure fait penser à un réseau de membranes interconnectées. Photo : Lana Loeber et Elisabeth Rosenberg.

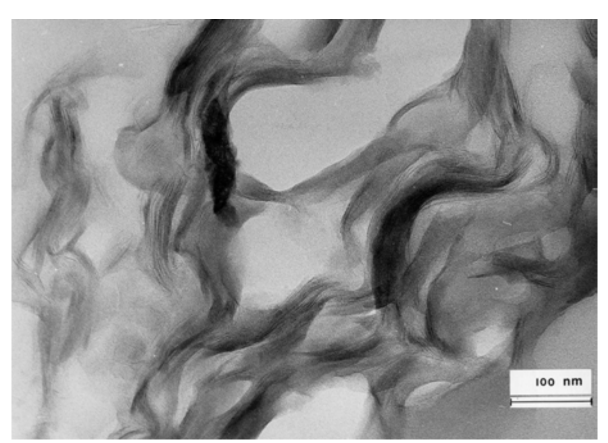


Fig. 45 – Image MEB de smectite. A cette échelle, il est impossible de distinguer des particules individuelles. La microstructure fait penser à un réseau de membranes interconnectées. Photo : Christian Clinard et Henri Van Damme.

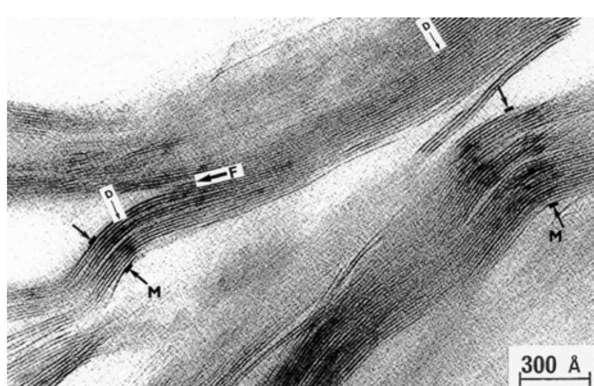


Fig. 46 – Image MEB de smectite. A cette échelle, il est impossible de distinguer des particules individuelles. La microstructure fait penser à un réseau de membranes interconnectées. Photo : Hervé Gaboriau, Christian Clinard, Charles-Henri Pons et Faïza Bergaya.

Taille et morphologie des particules

Les smectites se présentent sous la forme de particules très fines dont les dimensions latérales sont très importantes par rapport à leur épaisseur. Dans les sols, ces particules planes possèdent des contours dentelés et irréguliers. Elles prennent parfois la forme de particules allongées comme des lattes. Contrairement aux autres argiles, il est souvent impossible de distinguer des particules isolées lorsqu'elles sont mélangées à l'eau, car elles se présentent sous la forme de microstructures « en réseau » (**Tessier, 1990** ; **Robert et Tessier, 1990**) (**Fig. 44**). Les smectites sont des argiles gonflantes. L'eau peut pénétrer dans l'espace interfoliaire et faire gonfler les particules, à tel point que les feuillets peuvent se séparer sur de longues distances, formant des œillets de gonflement. La microstructure de l'hydrogel obtenu ressemble à un nid d'abeilles aux alvéoles irrégulières. Les dimensions de ces pores sont de l'ordre du micron. Seul le microscope électronique à transmission (MET) permet de distinguer les feuillets et les cristallites constitutifs du réseau (**Fig. 45** et **Fig. 46**) : de longs feuillets courbés, de 1 micromètre de longueur pour environ 1 nanomètre d'épaisseur, apparaissent à plus petite échelle. L'épaisseur et le développement latéral du réseau dépendent de la taille des feuillets eux-mêmes, du nombre de feuillets empilés les uns au-dessus des autres, ainsi que du degré de chevauchement des feuillets (**Tessier, 1990**).

L'observation d'une telle microstructure nécessite des procédures de préparation des échantillons appropriée aux techniques de microscopie utilisées (**Tessier et Berrier, 1979**). En effet, pour la microscopie électronique, les échantillons sont soumis à un vide incompatible avec la préservation de la microstructure des systèmes argile-eau : un simple séchage conduit à l'effondrement du réseau de particules interconnectées sous l'action des forces capillaires. Les méthodes pour préserver la microstructure des boues d'argile consistent à transformer l'hydrogel en aérogel, soit par lyophilisation[8], soit par séchage supercritique[9]. Une autre technique consiste à imbiber l'échantillon dans une résine époxy. La lyophilisation et le séchage supercritique sont utilisés pour la Microscopie Electronique à Balayage, tandis que l'imbibition dans une résine époxy est utilisée pour la Microscopie Electronique à Transmission.

Dans une boue de smectite, le nombre de feuillets constituant l'épaisseur d'une membrane varie avec la nature du cation interfoliaire et la concentration de la solution (**Tessier, 1990**). Pour une smectite-Na^+ dans une solution très concentrée (1 M NaCl), le nombre de feuillets dans chaque paroi du réseau est environ 40 (**Fig. 47**). Un nombre légèrement supérieur de feuillets (environ 50) est observé pour une montmorillonite-Ca^{2+} (**Fig. 48**) dans une solution beaucoup plus diluée (10^{-3} M $CaCl_2$). Dans les deux cas, chaque paroi apparaît comme des agrégats d'unités de 7 à 8 feuillets disposées dans une configuration face-face. Ces unités sont séparées les unes des autres par des discontinuités d'environ 30 A, tandis que l'espacement entre les feuillets est d'environ 3 molécules d'eau (l'épaisseur d'un feuillet et d'un espace interfoliaire est alors de 18,6 A). Pour des smectites-Na^+ en solution diluée (10^{-3} M NaCl), le nombre de feuillets impliqués dans les membranes est considérablement réduit : 5 feuillets pour une hectorite-Na^+ (**Fig. 49**) de faible charge (0,29 charge négative par demi-maille) et 10 feuillets pour une montmorillonite-Na^+. D'autre part l'espace interfoliaire augmente considérablement (de l'ordre de 50 à 100 A) : cette épaisseur est compatible avec la formation d'une double couche diffuse (**Fig. 50**). Les feuillets au sein d'une membrane sont donc espacés et ne sont pas strictement parallèles. Il est important de remarquer que cet espacement de 50 à 100 A entre feuillets ne peut être observés par microscopie électronique (cette distance est déduite par analyse aux rayons X), puisque la

[8] Freeze-drying en anglais. Cette technique consiste à sécher un échantillon en faisant succéder une étape de sublimation sous vide à une première étape de congélation.
[9] Dans une première étape, l'eau est échangée par un solvant organique, puis ce solvant est évacué par séchage supercritique.

préparation des échantillons (lyophilisation, échange de l'eau par le solvant organique ou la résine époxy) entraîne une réduction de la distance entre deux feuillets de 15 A. Si la Fig. 51a représente l'observation TEM d'une smectite-Na^+ en solution diluée, la réalité correspondrait plutôt à la Fig. 51b.

En résumé, selon la charge de surface, la nature du cation interfoliaire et la concentration en contre ions de la solution, les feuillets de smectite se structurent de différentes manières. Cette organisation peut aller de la structure en réseau très « lâche », avec des parois constituées de l'empilement de 5 feuillets seulement environ et des distances interfoliaires très grandes (50 à 100 A), jusqu'à une structure où les feuillets forment quasiment des particules individuelles rigides, appelés quasi-cristaux (**Aylmore et Quirk, 1971**), avec des empilements de 50 feuillets environ et des distances interfoliaires plus réduites de 18,6 A (l'espace entre 2 feuillets équivaut alors à 3 couches moléculaires d'eau) qui peuvent chuter dans certains cas jusqu'à 10 A (lorsque l'eau est totalement expulsée de l'espace interfoliaire). Dans le premier cas, les feuillets souples ne s'empilent que selon des liaisons face-face. Dans le deuxième cas, elles tendent à former des assemblages de type bord-face entre quasi-cristaux plus rigides : les smectites ressemblent alors aux particules d'illite (**cf. p°X**). Dans le premier cas, le système est caractérisé par l'existence de deux types majeurs de porosités : l'espace interfoliaire très dilaté et les porosités lenticulaires. La majeure partie de l'eau se situe alors dans l'espace interfoliaire. Dans le deuxième cas, le système est caractérisé par l'existence de trois types de porosité : entre les quasi-cristaux (< 1 μm), entre les empilements de feuillets (30-40 A), entre les feuillets (9 A). La majeure partie de l'eau se situe alors dans les pores inter-quasicristaux.

Les travaux de **Touret et al. (1990)** ont montré que les smectites de basse charge (≈ 0,4) possèdent un déficit de charge essentiellement octaédrique et tendent à avoir les feuillets les plus grands (1 micron environ). La position de la substitution responsable du déficit de charge, selon qu'elle se situe au centre du feuillet (position octaédrique) ou près de la surface (position tétraédrique) joue également un rôle important : une substitution octaédrique favorise la structure en réseau « lâche » tandis qu'une substitution tétraédrique favorise une structure de type quasi-cristaux. Ceci explique les exceptionnelles qualités de gonflements des argiles de gisement de type montmorillonite-Na+.

Les smectites des sols se distinguent des argiles de gisement, notamment par leur degré de division (**Robert et Tessier, 1990**) : le MET indique que la taille des feuillets est extrêmement petite (< 100 nm). Leur charge est plus élevée et les substitutions sont tétraédriques. In-situ, elles ne présentent que très rarement le faciès en réseau. Leur organisation apparaît le plus souvent au MET comme des amas de cristallites. Le nombre de feuillets constituant les cristallites est toujours de quelques unités (entre 2 et 5 environ).

.



Fig. 47 – Dans une eau fortement salée (1 M NaCl), une montmorillonite sodique forme des paquets de 40 feuillets empilés environ. D'après Tessier (1990).

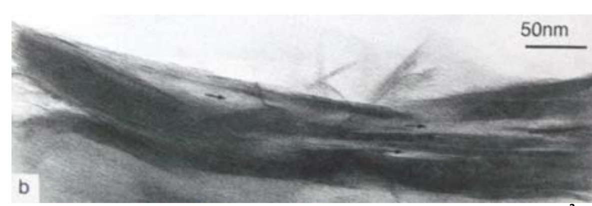


Fig. 48 – Une montmorillonite calcique dans une solution diluée (10^{-3} M $CaCl_2$) forme des paquets de 50 feuillets environ. D'après Tessier (1990).

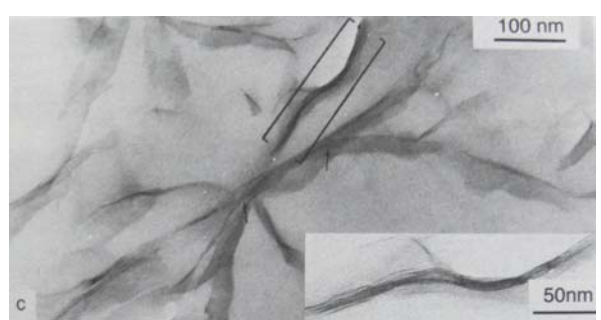


Fig. 49 – Hectorite sodique dans une solution diluées (10^{-3} M NaCl). Les parois sont constituées d'un empilement de seulement 5 feuillets. D'après Tessier (1990).

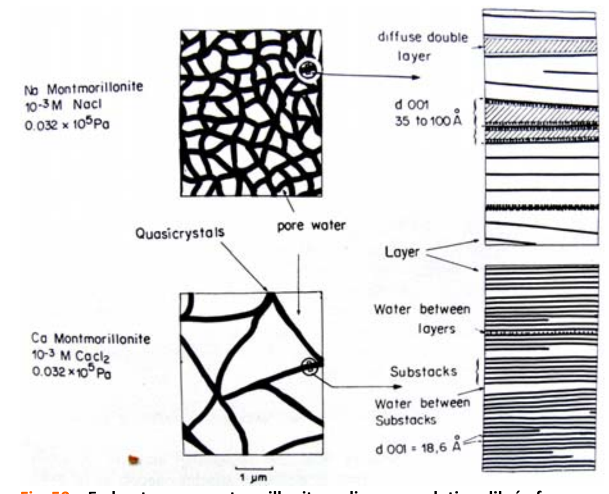


Fig. 50 – En haut : une montmorillonite sodique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 10 feuillets environ. Ces feuillets sont séparées par des distances de 50 à 100 A. En bas : une montmorillonite calcique en solution diluée forme un réseau dont les parois sont formées par l'empilement de 50 feuillets environ, séparés de seulement 18,6 A. D'après Tessier (1990).

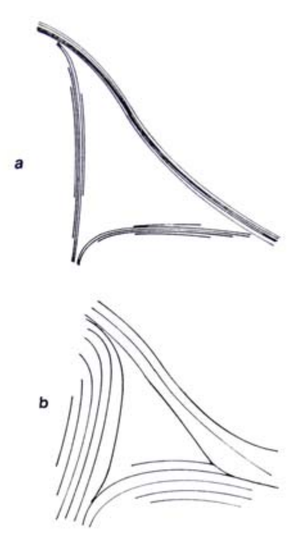


Fig. 51 – a : Représentation schématique de l'échantillon observé par MET. b : Echantillon réel. D'après Tessier (1990).

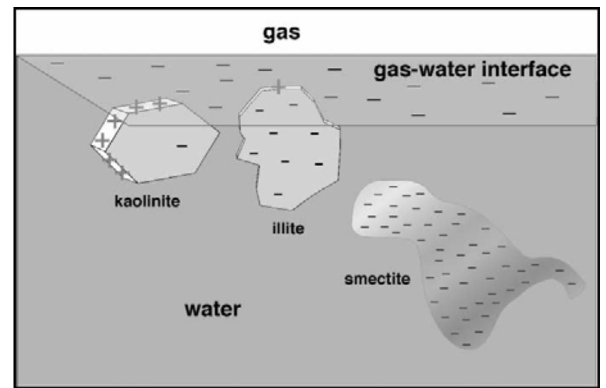


Fig. 52 – Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d'air (chargées négativement) à pH acide. D'après Wan et Tokunaga (2002)

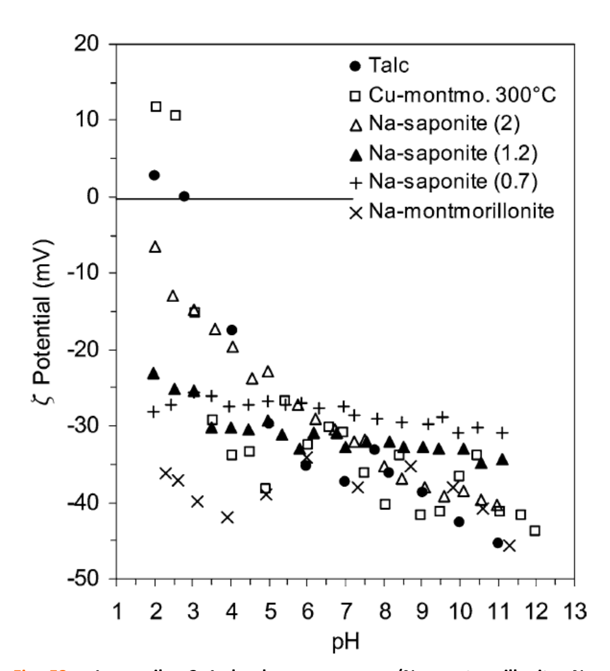


Fig. 53 – Les argiles 2 :1 de charge moyenne (Na-montmorillonite, Na-Saponite 0,7, Na-saponite 1,2) ont un potentiel zeta toujours négatif qui ne varie pas avec le pH. Lorsque la charge est proche de zéro (talc, Cu-montmo. 300°C) ou, au contraire, très élevée, un PIE apparaît entre pH 2 et 3. D'après Thomas et al. (1999).

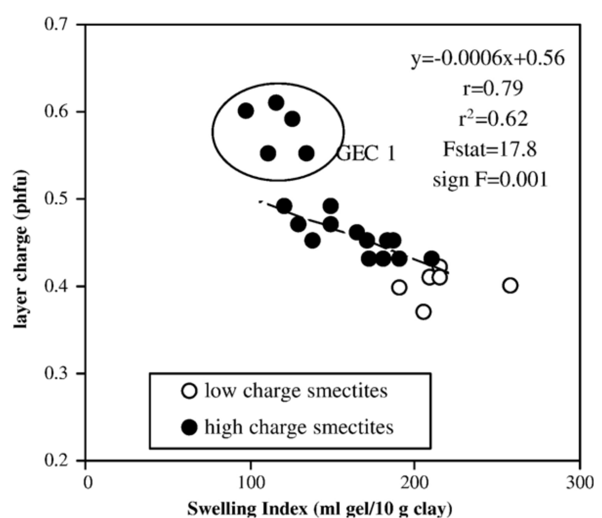


Fig. 54a – Les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus. D'après Christidis et al. (2006).

Propriétés de surface

Facteur de forme et prédominance des charges pemanentes

Les faces tétraédriques des feuillets de smectites présentent une charge négative permanente liée aux substitutions isomorphes au sein du feuillet, tandis que les bords présentent une charge variable avec le pH et la force ionique. Les smectites possèdent un très grand rapport de forme (plus de 500, alors qu'il est compris entre 2 et 10 pour la kaolinite) car elles peuvent se présenter sous la forme de feuillets individuels de 1 nm d'épaisseur pour des dimensions latérales comprises entre 0,1 et 1 micron. Il est probable que ce rapport de forme minimise l'influence des charges variables des bords par rapport aux charges permanentes des faces sur leurs propriétés rhéologiques, en comparaison des argiles qui se présentent sous la forme de plaquettes épaisses. Un exemple intéressant de cette différenciation des smectites, liée au facteur de forme, par rapport aux kaolinites et aux illites est illustré par Wan et Tokunaga (2002) (Fig. 52 et p°X). La séparation des colloïdes argileux à l'interface air-eau (chargée négativement) est étudiée à l'aide de 3 échantillons de référence : kaolinite (KGa1), illite (IMT-2) et montmorillonite (SWy-2). Les mesures sont effectuées dans des solutions de pH et de concentration en sel (NaCl) variables. Les feuillets de montmorillonite sont exclus de l'interface eau-air pour toutes les conditions de pH et de forces ioniques, tandis qu'en-dessous de pH 7, lorsque les bords des argiles sont positifs, les kaolinites ont une très grande affinité avec l'interface eau-air, observation qui est similaire, mais en moindre mesure, avec les illites.

Mobilité électrophorétique

Les nombreuses études consacrées aux mesures de la mobilité électrophorétique des smectites (Thomas et al., 1999 ; Avena et De Pauli, 1998 ; Delgado et al., 1986 ; Duran et al., 2000) et des autres argiles de type 2 :1 indiquent que le potentiel zeta est négatif et compris entre -30 et -50 mV sur une plage étendue de pH (entre 2 et 12), indépendamment de la force ionique. Les smectites se caractérisent par l'absence de PIE (Point Isoélectrique) liée à la prédominance des charges permanentes négatives par rapport aux charges variables. Toutefois Thomas et al. (1999) ont montré que lorsque la charge permanente est très faible (baissée de manière artificielle) ou au contraire très élevée, les charges variables ont un impact sur l'évolution du potentiel zeta en fonction du pH : un Point isoélectrique apparaît entre pH 2 et 3. Lorsque la charge est suffisamment basse, les feuillets s'assemblent en particules plus épaisses. Le même mécanisme se produit lorsque la charge est suffisamment élevée. Ceci conduit à une baisse du facteur de forme, de sorte que la surface des bords augmente par rapport à celle des faces. Les charges variables des bords ont ainsi un effet plus marqué.

Charge permanente

La charge permanente provient de substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement de cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative, neutralisée par des cations dits « compensateurs », se situe aux alentours de 7.10^{-3} e/Å² et est variable d'une smectite à l'autre (de 0,2 à 0,6 charge par demi-maille). Des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique pour la beidellite et des substitutions octaédriques de Al^{3+} par Mg^{2+} pour la montmorillonite et de Mg^{2+} par Li^{+} pour l'hectorite sont des exemples typiques. La densité de cette charge permanente est l'un des paramètres qui influence le plus les propriétés de gonflements des smectites : les smectites de basse charge sont celles qui gonflent le plus (Christidis et al. 2006 - Fig. 54a).

Localisation des substitutions isomorphes

Ces propriétés de gonflement dépendent également de la position des substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Lorsque les substitutions ont lieu dans la couche octaédrique, au centre du feuillet, la charge négative est plus « diffuse » que dans le cas où ces substitutions ont lieu dans la couche tétraédrique, à proximité de la surface. Plusieurs célèbres minéralogistes des argiles ont décrit l'importance de cette localisation des substitutions au sein du feuillet. Selon **Farmer (1978)** : « …le site de substitution est important car il affecte la localisation de la charge sur les oxygènes de surface. Dans le cas d'une substitution tétraédrique, la charge négative réside sur les 3 oxygènes basaux du tétraèdre d'aluminium, tandis que la charge négative est répartie sur 10 oxygènes basaux (5 de chaque côté du feuillet) si la substitution est octaédrique ». **Sposito (1984)** emploie le même raisonnement dans une discussion sur la relation entre la localisation du site de substitution et le caractère base de Lewis des oxygènes basaux. Le concept de localisation de charge est aussi apparent chez **Odom (1984)**: « … la tendance pour le classement des cations échangeable ne se retrouve pas dans les smectites à substitutions octaédriques, car la charge nette est distribuée de manière plus diffuse sur les oxygènes de surface ». Enfin, **McBride (1989)** décrit l'influence de la localisation de la substitution sur la liaison hydrogène entre les molécules d'eau interfoliaires et la couche tétraédrique de cette manière : « …la charge tétraédrique est beaucoup plus localisée sur un plus petit nombre d'oxygènes de surface que la charge octaédrique, ce qui explique les plus fortes liaisons hydrogènes de l'eau adsorbée sur les vermiculites ». Aucune de ces descriptions ne donnent des indications physico-chimiques pour expliquer comment et en quelle proportion la charge négative se localise sur les oxygènes basaux. Cependant, l'influence de la localisation de la substitution sur la répartition de la charge négative de surface des smectites a été modélisée par **Bleam (1990)** : la différence de répartition de la charge de surface pour une smectite à substitution octaédrique (montmorillonite) et pour une autre à substitution tétraédrique (beidellite) est très bien représentée sur la **Fig. 55**. Une substitution octaédrique conduit à de plus grandes capacités de gonflement (**Christidis et al., 2006**). En résumé, plus la charge est faible et diffuse, plus les feuillets se séparent, plus leur empilement est désordonné et plus l'argile gonfle. Plus la charge est forte et localisée, plus les feuillets peuvent s'assembler de manière stable et ordonnée pour former des cristallites, moins l'argile gonfle. Ces considérations sont aussi valables pour les propriétés rhéologiques puisque celles-ci sont liées au propriétés de gonflement : plus l'argile gonfle (autrement dit plus la charge du feuillet est faible et diffuse), plus son seuil d'écoulement est élevé et plus l'élasticité des gels formés au repos est importante (**Fig. 54b** - **Christidis et al., 2006**).

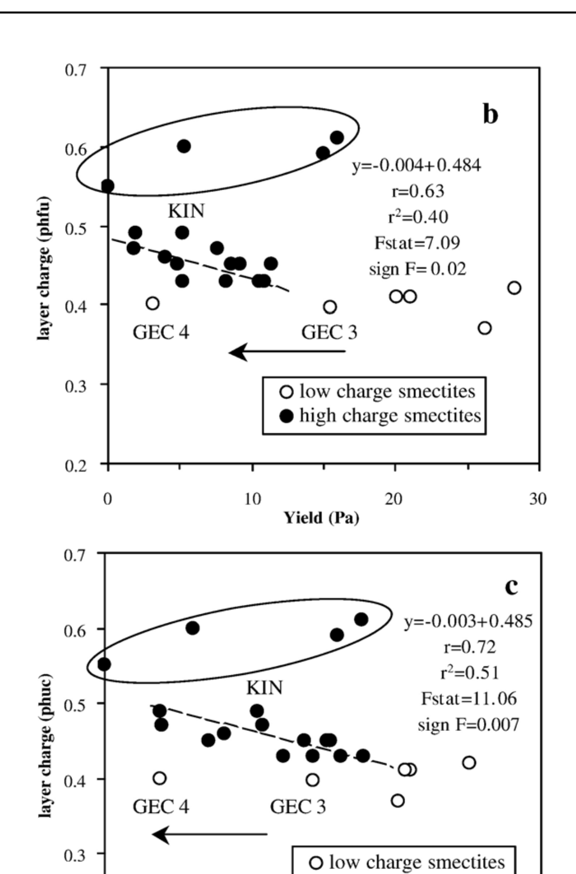
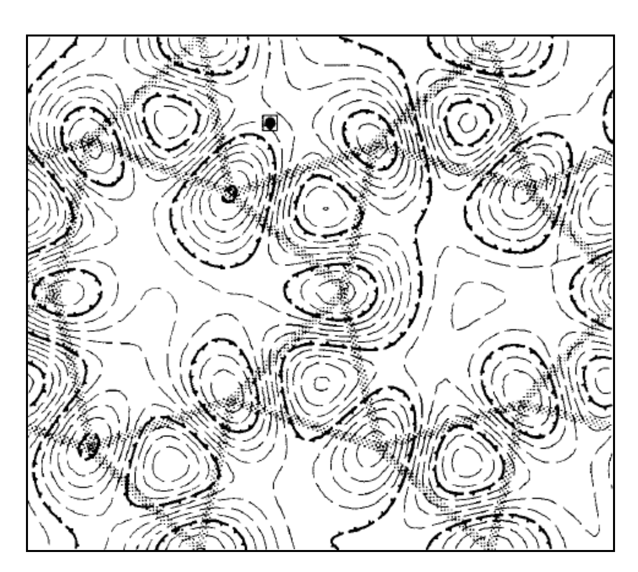
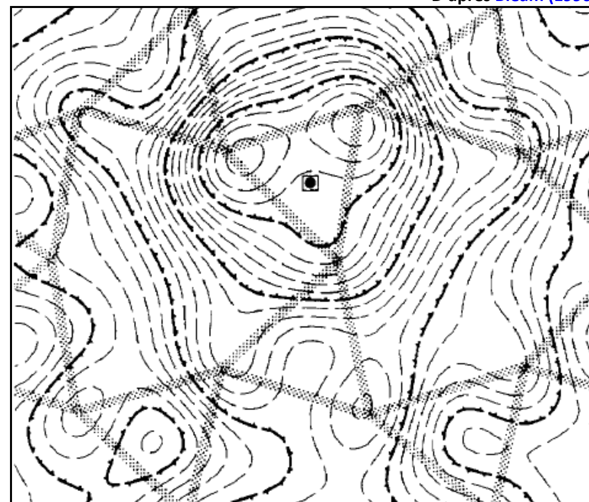


Fig. 54b – Les smectites de basse charge sont celles dont le seuil d'écoulement et l'élasticité des gels sont les plus élevés. D'après Christidis et al. (2006).

Fig. 55 – Ces cartographies de la surface d'un feuillet de smectite représentent les lignes de mêmes potentiels électrostatiques dans un plan situé à 1,98 A au-dessus des centres des oxygènes basaux. La substitution est localisée par le rond noir entouré d'un carré. A gauche une montmorillonite (substitution octaédrique) et à droite une beidellite (substitution tétraédrique). Les sens des flèches indiquent les potentiels les plus bas. Sur la figure de gauche (montmorillonite), les lignes de même potentiel redessinent la structure atomique, ce qui montre que le déficit de charge est uniformément réparti sur les oxygènes de surface. Sur la figure de droite, au contraire, la charge négative forme un « puit » de potentiel autour de laquelle les lignes isopotentiels forment des lignes concentriques. D'après Bleam (1990)





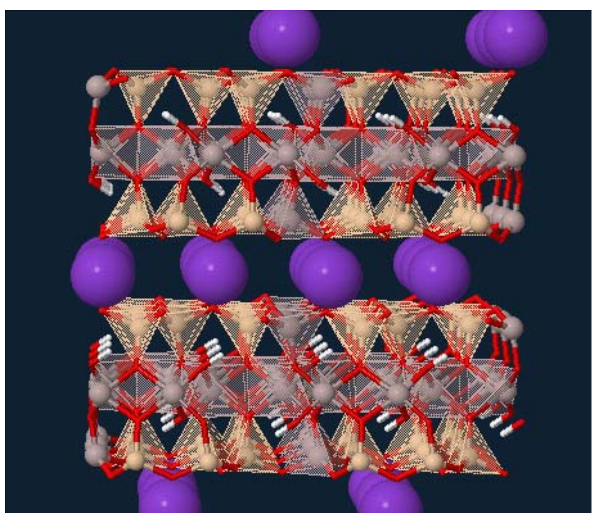


Fig. 56 – **Les illites ont des feuillets de type 2 : 1. Les feuillets sont fortement chargés et attirent des cations potassiums K^+ qui s'imbriquent étroitement dans les lacunes des plans basaux : les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cette sorte d'assemblage « tenon mortaise». http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.**

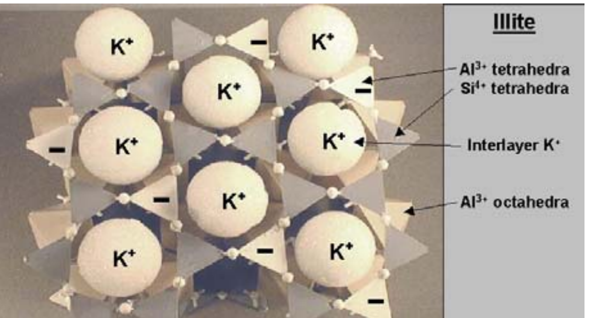


Fig. 57 – **Face tétraédrique d'un feuillet d'illite. Un peu moins d'un tétraèdre sur quatre contient un déficit de charge positive du à une substitution de Si^{4+} par Al^{3+}, compensée par des cations K^+.**

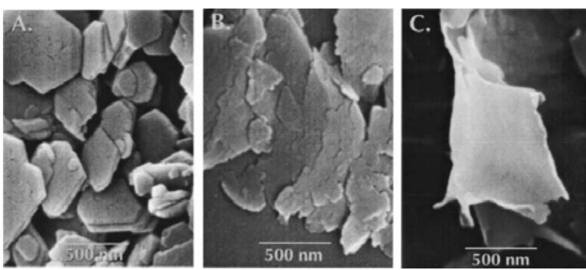


Fig. 58 – **Comparaison de la taille et de la forme de particules de kaolinite (A), illite (B) et de montmorillonite (C). Les illites forment des plaquettes plus fines et plus petites que celles de kaolinite. D'après Wan et Tokunaga (2002).**

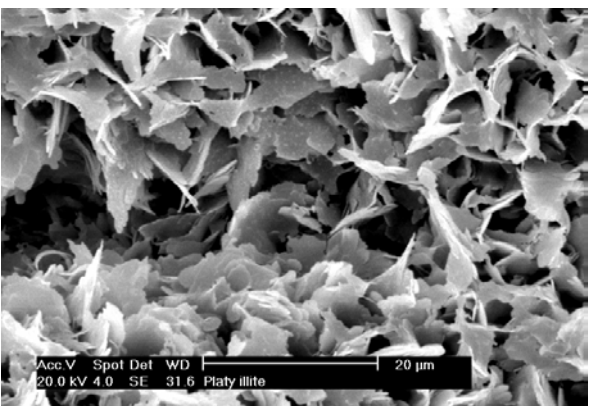


Fig. 59 – **Fines plaquettes d'illite. Photo : M. Roe/Macaulay Institute Collection.**

Illites

Structure critallochimique

La structure des illites est très proche de celle des micas, minéraux feuilletés abondants dans les roches primaires[10] et qui peuvent être de très grande taille[11] et le plus souvent de taille sableuse. Les feuillets de type 2 : 1 sont séparés par des distances de 10 A. Des substitutions de Si^{4+} par des Al^{3+} dans la couche tétraédrique créent un déficit de charge très élevé : environ un tétraèdre sur quatre, soit deux charges négatives par maille. Ce déséquilibre de charges est compensé par des cations potassium K^+ qui s'imbriquent étroitement dans les cavités hexagonales du plan basal (Fig. 56 et Fig. 57). Les feuillets sont ainsi fortement et étroitement liés par cet assemblage « tenon mortaise ». Dans les sols, ces gros cristaux de micas peuvent être très finement divisés par simple désagrégation physique, pour former des argiles : ces micromicas sont directement héritées de la roche, sans modification chimique. La couche octaédrique de ces micromicas est généralement remplie par des métaux trivalents (Al^{3+} ou Fe^{3+}). Les illites sont des micromicas dont la couche octaédrique est alumineuse (Al^{3+}) et dont la structure est légèrement modifiée par rapport aux micas des roches primaires : la charge du feuillet est légèrement plus faible, comprise entre 0,6 et 0,9 charges par maille, au lieu de 1 pour les micas. Une composition chimique approchée serait :

$$[Si_{3.4}Al_{0.6}][Al_2]O_{10}(OH_2)K_{0.6}$$

La glauconite est un équivalent de l'illite dans laquelle le fer Fe^{3+} remplace l'aluminium dans la couche octaédrique. Comme pour les kaolins l'empilement des feuillets forme des plaquettes et l'eau ne peut pas pénétrer entre les feuillets. Cependant la faible taille des plaquettes leur confère une surface spécifique plus élevée (de l'ordre de $150m^2/g$). L'illite est le minéral le plus abondant en climat tempéré (50% environ).

Occurrence dans la nature

Les illites et micromicas sont les argiles les plus abondantes dans les régions nord du globe (**Robert, 1996**), comme l'illustre le schéma de **Millot (1979)** (Fig. 4) : une faible altération, en climat froid et tempéré, favorise les argiles héritées telles que la chlorite et l'illite. Ainsi l'illite est souvent l'argile dominante des sols en Europe et en Amérique du Nord. Paradoxalement, elle peut aussi être l'argile dominante des sols des régions désertiques, car elle est stable dans les zones arides ou semi-arides où l'altération est faible. Les solutions des sols des régions arides, souvent riches en sel et en gypse, peuvent se rapprocher de celles de lacs salés, et puisque l'illite se forme dans de tels environnements lacustres, elle peut aussi apparaître dans les sols arides. Ainsi la composition chimique d'illites de sols Australiens ressemble à celles de glauconites formées dans des environnements lacustres ou de lagons. Les sols qui contiennent de l'illite en plus faible proportion sont très nombreux : dès que la roche-mère contient du mica, l'illite peut être présente. Ainsi de faibles quantités d'illite se trouvent souvent dans les sols tropicaux (tardy), leur proportion s'amenuisant vers le haut du profil au fur et à mesure que l'altération et la désilicification progressent (Fig. 7).

Taille et morphologie des particules

Comme les kaolinites, les illites se présentent sous la forme de plaquettes mais plus fines et plus petites (Fig. 58 et Fig. 59). Le nombre de feuillets empilés au sein d'une particule est très faible (de 5 à 10 environ). Ainsi, les particules d'illite ressemblent également aux smectites (Fig. 60) lorsque celles-ci forment des quasi-cristaux de quelques feuillets empilés (ions multivalents en positions interfoliaires ou solution fortement saline). Dans les sols, les particules d'illite ont l'apparence de plaquettes très petites aux contours irréguliers, qui contiennent un nombre très limité de

---

[10] Dans le granite par exemple, le mica est associé au quartz et au feldspath.
[11] Des micas mesurant plus d'un mètre ont été observé à Madagascar.

feuillets. Leurs dimensions courantes sont de l'ordre de 100 nm de largeur pour moins de 10 nm d'épaisseur. Leur surface spécifique moyenne (entre 100 et 200 m^2/g) est cohérente avec le nombre de feuillets empilés[12]. La Fig. 60d montre une illite du Puy-en-Velay. Chaque particule contient 3 à 6 feuillets, bien que l'une d'entre elle plus épaisse possède plus de 15 feuillets. La largeur des plus petites particules est comprise entre 20 et 50 nm. Elle est de 80 nm pour la plus grande.

Propriétés de surface

Propriétés de surface du feuillet

Il existe une évolution progressive des propriétés des feuillets de smectites à faible charge et substitutions octaédriques, vers celles des smectites à forte charge et substitutions tétraédriques, et finalement celles des illites : ces dernières peuvent être vues comme des « smectites à très forte charge à substitutions essentiellement tétraédriques ». Les smectites des sols se présentent comme des organisations à base de microparticules à espace interfoliaire anhydre (10 A) (Tessier, 1990), donc de type illite, mais ne dépassant pas 2 à 5 feuillets environ. Une illite vraie est composée de cristallites ayant de 5 à 10 feuillets. Ces argiles des sols sont essentiellement différentes par leur texture, avec un nombre de feuillets par particule de plus en plus faible lorsque l'on passe des illites aux smectites.

La nature des liaisons interfoliaires

Pour les illites, l'augmentation de la charge et sa localisation près de la surface entraîne la déshydratation de l'espace interfeuillet. Son effondrement, favorisé par des cations à faible énergie d'hydratation comme le gros cation potassium K^+, lui-même déshydraté, conduit à des liaisons très fortes entre feuillets. Ainsi les feuillets d'une plaquette d'illite sont inséparables, pour des raisons diamétralement opposées à la nature insécable des feuillets de kaolinite : une très forte charge surfacique dans le premier cas, l'absence de charge dans le deuxième. L'absence de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire impose une distance entre feuillets de 10 A[13].

L'absence de gonflement intercristallin

L'espace interfoliaire étant trop étroit, le cristal d'illite ne peut accueillir de molécules d'eau entre ses feuillets. Ses dimensions restent stables et il ne présente aucun gonflement intercristallin lorsqu'il est plongé dans l'eau. Pour les mêmes raisons, le potassium K^+ interfoliaire n'est pas échangeable. La CEC des illites (10 à 40 Cmole+/kg) est comprise entre celle des kaolinites (1 à 20 Cmole+/kg) et des smectites (120 à 200 Cmole+/kg).

Propriétés de surface de la plaquette

L'évolution du potentiel zêta de l'illite en fonction du pH est paradoxale. La charge du feuillet d'illite (entre 0,6 et 0,9 charge par ½ maille) est supérieure à celle des feuillets de smectite (entre 0,2 et 0,6 charge par ½ maille), elle-même supérieure à celle des feuillets de kaolinite (charge du feuillet nulle). Pourtant le potentiel zêta de plaquettes d'illite est plus proche de celui de kaolinite (Fig. 62) que de celui de smectite (Fig. 53). En particulier, alors que le potentiel zêta des montmorillonites est négatif et presque constant sur toute la plage de pH, celui des illites varie avec le pH et s'annule vers pH 3. De plus, les muscovites, micas dont la charge est supérieure à celle des illites (1 charge par ½ maille), présentent un Point Isoélectrique plus élevé (entre pH 4 et 5) que celui des illites (Fig. 63). Le potentiel zêta correspond au potentiel de surface qui n'est pas neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern. Apparemment, plus le potentiel de surface d'une argile 2:1 est grand, plus il est neutralisé par les contre-ions présents dans la couche de Stern.

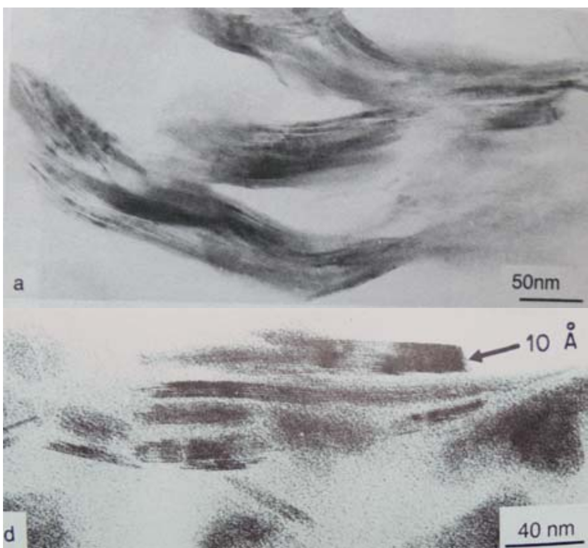


Fig. 60 – Analogie de forme et de structure entre des feuillets de montmorillonite sodique dans une solution saline concentrée (a) et des plaquettes d'illite (d). Les premiers forment des quasi-cristaux et les deuxièmes forment des cristaux. D'après Tessier (1990).

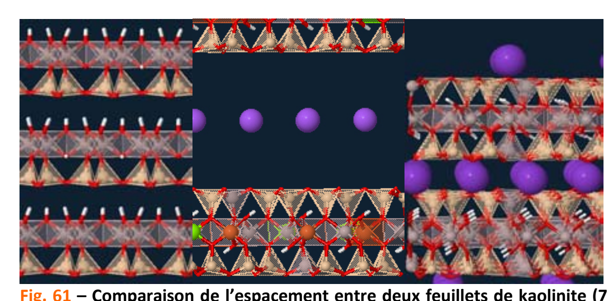
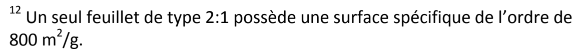


Fig. 61 – Comparaison de l'espacement entre deux feuillets de kaolinite (7 A - à gauche), de smectites (plus de 14 A°, variable avec la quantité d'eau présente entre les feuillets – au milieu) et d'illite (10 A – à droite). Les feuillets de smectite, de charge intermédiaire entre celle de la kaolinite et de l'illite, sont les seuls à pouvoir accueillir de l'eau en position interfoliaire et à se séparer sur de longues distances. http://virtual-museum.soils.wisc.edu/.

Fig. 62 – Potentiel zéta de particules d'illite, kaolinite, diaspore et pyrophyllite dans des solutions de 1 mM KCl en fonction du pH. D'après Hu et al. (2003).



[12] Un seul feuillet de type 2:1 possède une surface spécifique de l'ordre de 800 m^2/g.

[13] Pour les smectites, la distance interfoliaire augmente avec le nombre de molécules d'eau contenue entre les feuillets.

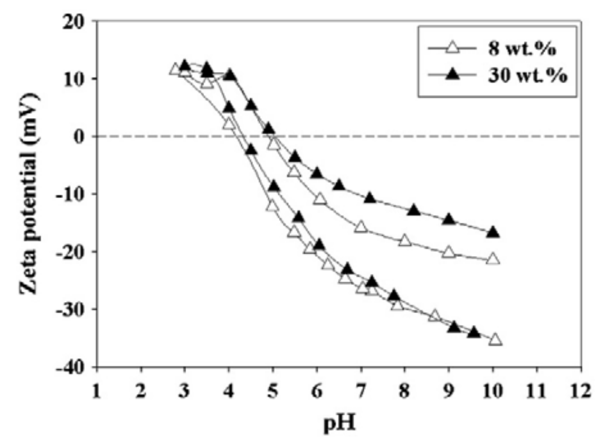


Fig. 63 – Variation du potentiel zêta de particules de muscovite (10^{-3} M KNO_3). Les deux courbes du bas ont été obtenues en faisant varier le pH de 10 à 3. Les deux courbes du haut ont été obtenues en faisant varier le pH de 3 à 10 : un phénomène de dissolution de cations multivalents à pH 3 suivi d'une reprécipitation à pH 4 est à l'origine des écarts observés (cf. p°X). D'après Nosrati et al. (2011).

	Li	Na	K	NH4	Rb	Cs
Montmorillonite	-90	-69	-44	-21	x	-12
Illite	-65	-51	-19	-11	-5	0

Fig. 64 – Variation du potentiel zêta (en mV) de particules de montmorillonite et d'illite en fonction de la nature du cation présent en solution. D'après Chan et al. (1984).

Ainsi, paradoxalement, le potentiel zêta des montmorillonites est plus grand (en valeur absolue) que celui des illites (Fig. 64), lui-même plus grand que celui des muscovites. Chan et al. (1984) ont montré que plus l'énergie d'hydratation d'un cation monovalent est faible (NH^{4+}, Cs^+, Rb^+), plus celui-ci est fortement lié à la surface des illites et des montmorillonites et plus le potentiel zêta est réduit. Les petits cations à forte énergie d'hydratation (Li^+, Na^+) donnent donc les plus forts potentiels zêta. Les cations divalents réduisent également le potentiel zêta en raison d'attractions électrostatiques plus grandes.

Les illites se présentent sous la forme de plaquettes dont le rapport de forme (diamètre/épaisseur) est plus faible que celui des smectites. Ainsi la proportion de charges variables des bords est plus importante dans le cas des illites, ce qui explique, d'après Thomas et al. (1999), pourquoi leur potentiel zêta varie avec le pH, ce qui n'est pas le cas pour les montmorillonites.

2.2. Oxydes de fer

Le fer représente par ordre d'abondance décroissant le 4e élément chimique constituant les minéraux des surfaces continentales après l'oxygène, le silicium et l'aluminium (**Cornell et Schwertmann, 2003**). Dans l'atmosphère oxydante d'aujourd'hui, le fer est à l'état ferrique (Fe^{3+}). Il forme des oxydes et oxyhydroxydes, dont la couleur dépend de la nature et de la taille des minéraux (**Fig. 65**) : ocre rouge pour l'*hématite* (oxyde ferrique α-Fe_2O_3), ocre jaune pour la *goethite* (oxyhydroxyde ferrique α -FeOOH). Les ocres de Provence (**cf. p°X**) sont un des gisements de ces pigments, *hématite* rouge et *goethite* jaune. Ces pigments imposent leur couleur aux autres minéraux, parfois plus abondants mais translucides : les hydroxydes d'aluminium (gibbsite – **cf. p°X**) des bauxites, la kaolinite (**cf. p°X**) à la base de la fabrication de la porcelaine ou la calcite. Dans les milieux où l'engorgement temporaire ou permanent par l'eau peut entraîner une anoxie, c'est-à-dire un manque d'oxygène, en limitant la diffusion de l'oxygène, des conditions réductrices peuvent apparaître. Dans ces conditions, le fer est à l'état ferreux (Fe^{2+}) et est très mobile dans l'eau. Il donne alors une teinte bleu-vert à la terre liée à la présence d'un minéral identifié très récemment : la *fougérite*. Le lessivage du fer entraîne un blanchiment des horizons. Si les conditions réductrices sont suffisamment intenses, le fer se combine au soufre et forme des sulfures de couleur noire. Lorsqu'on observe plus en détail les sols, d'autres couleurs apparaissent : des liserés orange ou rouge brique autour d'anciens conduits racinaires. Là aussi, la nature des minéraux ferrifères explique les couleurs observées : orange vif pour la *lépidocrocite* (FeOOH), rouge brique pour la *ferrihydrite*.

Ainsi, les oxydes de fer sont de véritables indicateurs colorés des sols (**Trolard et Bourrié, 2005**). La couleur des terres est le plus souvent liée à la présence d'oxydes de fer ou de matière organique : rouge ou jaune pour les oxydes de fer, noire pour la matière organique, brune pour le mélange des deux, blanche en absence des deux, quand seuls restent le sable pur (quartz) ou le calcaire pur, etc. La palette de couleurs des oxydes de fer est très étendue et varie en fonction de l'environnement physico-chimique des sols. La couleur du sol est intimement liée à la nature des oxydes de fer, en particulier à leurs degrés d'hydratation et d'oxydation. Les couleurs marron, rouge, orange et jaune sont liées à la présence d'oxydes de fer III, tandis que les couleurs grise, verte, bleue ou noire sont liées à la présence de fer ferreux (oxydes ou sulphides), la couleur blanche indiquant l'absence d'oxydes de fer. Ils peuvent être extraits par dissolution sélective selon le célèbre procédé de **Mehra et Jackson (1960)** : un réducteur puissant, le dithionite de sodium, mélangé à une solution tampon de carbonate de sodium et à un agent séquestrant du fer, le citrate de sodium, permettent de dissoudre les oxydes de fer sans altérer les minéraux argileux. L'échantillon de sol soumis à cette technique perd sa couleur caractéristique.

Les oxydes de fer des sols sont des particules cristallines extrêmement petites, au point que nombre d'entre elles peuvent être considérées comme des nanoparticules naturelles. Ceci, ainsi que leur faible concentration (quelques dizaines de g/kg dans la plupart des sols), explique pourquoi les oxydes de fer ont pendant longtemps échappé à l'identification, en dépit de leur existence évidente révélée par la couleur des sols. Dans le passé, les oxydes de fer étaient considérés comme des substances amorphes. Ces « impuretés », ainsi que d'autres « ciments naturels » des argiles, étaient dissoutes afin de permettre une analyse correcte des minéraux argileux par diffraction des rayons X. La teneur en oxydes de fer d'un sol peut varier de <1 à plusieurs centaines g kg-1. Elle dépend de la nature de la roche-mère, mais surtout de l'âge du sol : dans les sols très anciens des zones tropicales, il est fréquent que la teneur en oxydes de fer dépasse celle des minéraux argileux.

A l'échelle du globe, Les oxydes de fer sont les seconds minéraux les plus importants après les argiles dans la fraction argileuse inférieure à 2 microns. Il arrive parfois qu'ils constituent la phase dominante, devant les argiles, dans les sols tropicaux en particulier (**cf. p°X**). Même lorsqu'ils ne sont pas majoritaires, leur présence peut profondément modifier les propriétés colloïdales du matériau terre en raison de leurs très petites dimensions. Il arrive fréquemment qu'ils enrobent les plus grosses particules d'argile, à la manière d'un enduit d'épaisseur nanoscopique, imposant ainsi au système mixte obtenu la charge de surface de l'oxyde. Une fois que les charges permanentes des argiles sont neutralisées, le sol présente des propriétés similaires à celles de particules à charge variable. De tels sols sont aujourd'hui appelés *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérées.

Par ailleurs, l'étude des propriétés de surface des oxydes est essentielle pour mieux comprendre celles des argiles. Le bord des plaquettes est constitué de liaisons brisées silanol (-Si-OH) et aluminol (-Al-OH) dont la réactivité présente de nombreuses analogies avec celle des oxydes. **Van Olphen (1977)** s'appuie souvent sur le comportement de suspensions d'oxydes pour interpréter celui de suspensions d'argiles. Les oxydes peuvent être vus comme des matériaux modèles, plus simples que les argiles, offrant ainsi des clés essentielles pour mieux comprendre le comportement colloïdal du matériau terre. D'ailleurs, l'étude et la modélisation des propriétés de surface des oxydes (**Jolivet et al., 1994 ; Davis et al., 1978 ; Hiemstra et al., 1989a**) est un domaine plus avancé que celui des argiles.

Oxyde	*Morphologie principale*	*Autres morphologies*	*Couleur*	*Sols principaux*
Goethite	Aciculaire	Etoiles (macle), héxagones, bipyramides, tiges fines, cubes	Jaune	Sols aérobis et anaérobis de toutes les régions
Hématite	Plaquettes hexagonales	disques, bâtonnets, aiguilles, particules fusiformes, sphères, ellipsoïdes, doubles ellipsoïdes, rhombohèdres, étoiles, cubes, cacahuètes	Rouge vif	Sols aérobis des régions subtropicales, méditérranéennes et tropicales (sols latéritiques, sols rouges méditerranéens, ferralsols, acrisols). Généralement absent des sols des régions froides et tempérées.
Ferrihydrite	Sphères		Rouge brun	Eaux souterraines et sols hydromorphes (gleys et pseudogleys) et podzols des régions froides et tempérées, sols de rizières.
Fougérite	Plaquettes hexagonales		Bleu-vert	Sols humides (gleysoils)
Lépidocrocite	Lattes	Plaquettes, losanges, cubes	Orange	Sols anaérobis, argileux et non calcaires des régions froides et tempérées

Fig. 65 – Formes cristallines, couleurs et occurrences des 5 oxydes de fer principaux du sol. Adapté de Cornell et Schwertmann (2003).

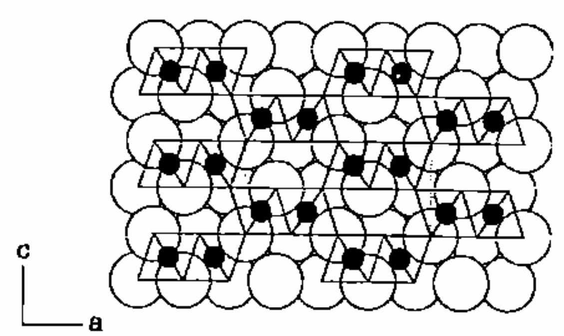
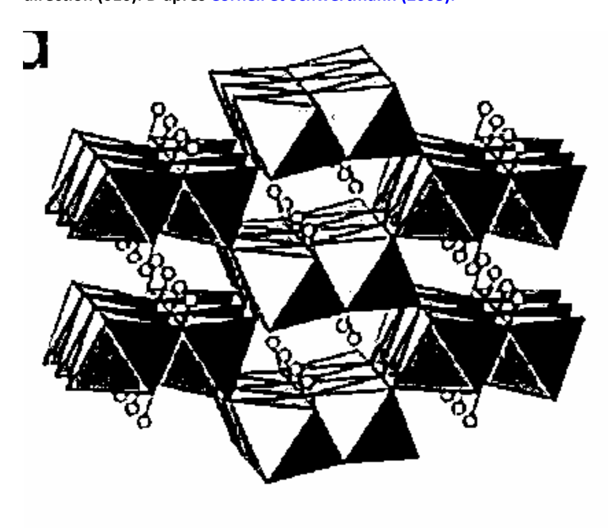


Fig. 66 – Structure atomique de la goethite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes et hydroxyles entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent la moitié des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).



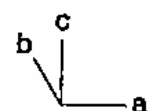


Fig. 67 – Double chaînes d'octaédres, entre lesquelles les atomes d'hydrogène sont visibles. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

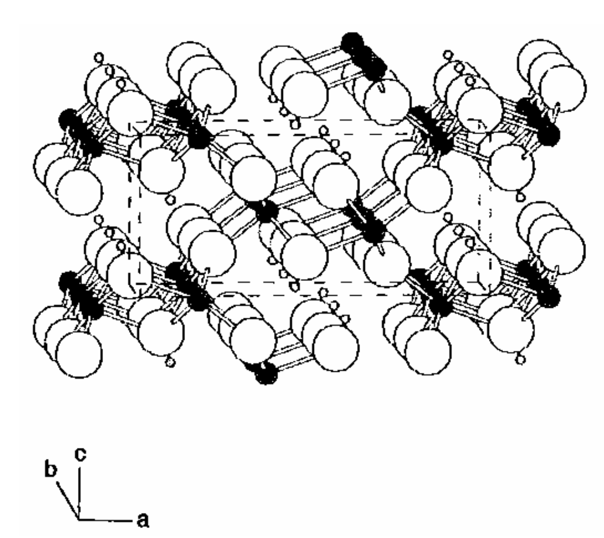


Fig. 68 – Représentation éclatée (boules et bâtonnets) de la structure de la goethite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Goethite

Structure cristallochimique

Nommée en hommage à Goethe pour son intérêt pour la minéralogie, la goethite α-FeOOH est constituée d'un assemblage d'octaèdres dans lesquels un atome de fer Fe^{3+} se trouvent au centre de 3 oxygènes O et 3 hydroxyles OH (Cornell et Schwertmann, 2003). La charpente d'oxygène est constituée d'un empilement compact d'anions (O^{2-} et OH^{-}) entre lesquels les ions Fe^{3+} n'occupent que la moitié des sites octaédriques (Fig. 66). Les atomes de fer forment des doubles rangées séparées par des doubles rangées de sites vides. En représentation octaédrique, les octaèdres assemblés par les arrêtes forment des double chaînes parallèles à la direction [010] (Fig. 67). Ces chaînes sont assemblées aux doubles chaînes voisines par les sommets des octaèdres. La structure dans une couche consiste donc en double chaînes d'octaèdres alternant avec une double chaîne de sites vacants (Fig. 68). Bien que ces derniers apparaissent comme des tunnels en représentation octaédrique, rappelant par exemple la structure de la palygorskite (cf. p°X), la Fig. 66 montre bien que l'arrangement des anions est compact et qu'il ne s'agit pas de vrais tunnels. Les sites vides apparaissent cependant à la surface du cristal sous la forme de sillons. Deux types d'atomes d'oxygènes, désigné comme O_I et O_{II}, composent la structure de la goethite. Les O_I sont partagés entre octaèdres appartenant à 2 doubles chaînes différentes, tandis que les O_{II} sont partagés entre octaèdres appartenant à la même double chaîne et sont liés à un proton. Ces protons, situés dans les sites vacants, forment des liaisons hydrogènes, orientées en diagonale, avec des oxygènes O_I de la double chaîne voisine et stabilisent la structure (Fig. 68). Les O_I sont liés à 3 atomes de fer, tandis que les O_{II} sont liés à 3 atomes de fer et 1 proton : la stoechiométrie est donc différente. Fe^{3+} partage 3 charges positives avec 6 O^{2-} voisins, soit ½ charge par atome d'oxygène. Un atome d'oxygène O_I^{2-} partage donc 3/2 charges positives des 3 Fe^{3+} voisins, soit un excès de ½ charges négatives. Inversement les O_{II}^{2-} reçoivent 3/2 charges positives des Fe^{3+} et 1 charges positives de H^+, soit un excès de ½ charges positives : la liaison hydrogène rétablit l'équilibre.

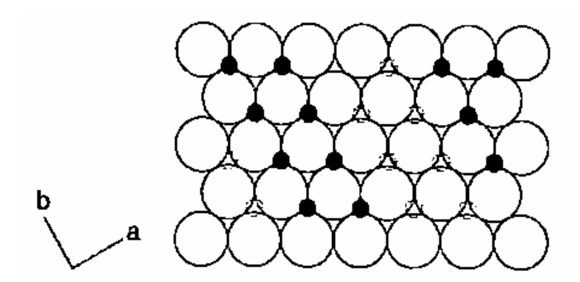


Fig. 69 – Projection selon le plan [001]. Les petits cercles en pointillés représentent la position des atomes de fer dans la couche octaédrique du dessous. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

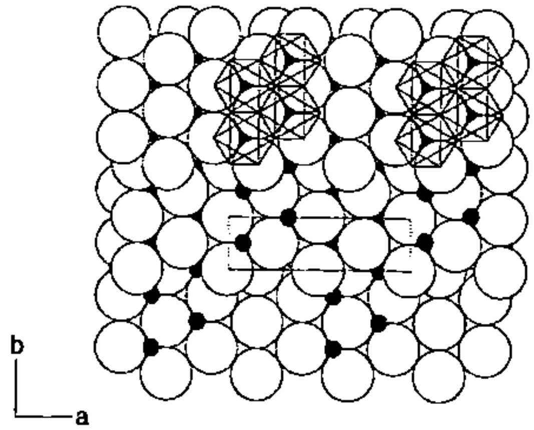


Fig. 70 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

En raison de sa grande stabilité thermodynamique, la goethite est de loin l'oxyde de fer le plus commun des sols. Elle est présente à la fois dans les sols aérobies et anaérobies de toutes les régions du monde. Cependant les teneurs en oxydes de fer sont en général beaucoup plus grandes dans les sols des régions tropicales (jusqu'à plusieurs dizaines de pourcents) que dans les sols des régions tempérées (quelques pourcents). Les sols contenant de la goethite en tant qu'unique oxyde de fer prédominent dans les climats froids à tempérés humides. Mais la goethite apparaît souvent en association avec tous les autres oxydes de fer communs. Dans les régions chaudes, elle est associée avec l'hématite, tandis que dans les climats plus froid la ferrihydrite et la lépidocrocite sont des partenaires fréquents (**Cornell et Schwertmann, 2003**). Lorsque la goethite est distribuée de manière homogène dans le profil et qu'elle n'est pas masquée par la matière organique noire, la goethite donne une couleur jaune-marron au sol. Elle peut être aussi concentrée sous forme de marbrures, de concrétions, de ferricretes et autres formes d'accumulation du fer. Il est difficile de dresser la liste exhaustive de tous les types de sols contenant de la goethite puisqu'elle peut se former à la fois sous climats chaud et froid et en conditions plus ou moins humides. Les quelques exemples qui suivent illustrent la diversité de son occurrence.

Sols tropicaux

La goethite est un constituant de base des sols rouges et jaunes tropicaux (**cf. p°X**), en association avec la kaolinite, la gibbsite et l'hématite. Les principaux représentants de ces sols sont les ferralsols (**Legros, 2007**) et les acrisols (**Fig. 71**). La couleur jaune indique sa prépondérance par rapport à l'hématite rouge, ce qui ne signifie pas qu'elle est absente d'un sol rouge[14]. Par déshydratation à 250°C, la goethite α-FeOOH peut se transformer en hématite Fe_2O_3. Il n'est donc pas étonnant que la répartition des sols jaunes riches en goethite par rapport aux sols rouges riches en hématites soit liée à l'humidité du sol en fonction de la latitude, de l'altitude, de la topographie, etc. De plus fortes précipitations favorisent la goethite par rapport à l'hématite.



Fig. 71 – Projection selon le plan [001] de 3 plans différents d'oxygènes superposés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Ocres

En association avec la kaolinite translucide, la goethite est le pigment de l'ocre jaune de Provence (**cf. p°X** et **Fig. 72**).



Fig. 72 – Falaise de sable ocreux jaune à Roussillon. Photo : http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre.

Podzols et gleysols

En conditions oxydantes, la goethite est très peu soluble, ce qui explique son accumulation dans les vieux sols tropicaux ayant subit l'altération pendant plusieurs millions d'années. Toutefois en conditions réductrices ou en présence de molécules organiques chélatantes, le fer peut se dissoudre sous la forme d'ions Fe^{2+} ou de complexes organo-métalliques (**Cornell et Schwertmann, 2003**). Il peut se déplacer en solution et reprécipiter plus loin. Ces phénomènes relativement rapides de dissolution et reprécipitation conduisent à des formes métastables du fer : ferrihydrite, lépidocrocite et fougérite. En condition à nouveau oxydante, elles sont toutes susceptibles de former de la goethite dans le temps. La goethite est donc souvent présente dans les sols où se trouvent ces trois formes métastables du fer. Ainsi par exemple, elle est associée à la ferrihydrite dans les podzols (**cf. p°X**) et à la fougérite et la lépidocrocite dans l'horizon de surface des gleysols (pseudogleys, **cf. p°X**).

Sols bruns

Dans les pays tempérés, l'altération de la plupart des roches conduit à l'extraction du fer des réseaux critallins (Fe^{2+}) et son oxydation en Fe^{3+} au contact de l'oxygène de l'air (**Legros, 2007**). Il y a formation de goethite et aussi association du fer et de l'argile en quantité plus ou moins grande de matière organique. Il en résulte un brunissement général qui est très visible en coupe, dans les carrières, où il intervient sur quelques décimètres ou mètres au sein de profils peu différenciés. Ces sols marron sont appelés *sols bruns*.



Fig. 73 – Le fleuve jaune est le deuxième plus long fleuve de Chine. Il doit son nom à ses eaux boueuses, colorées par la goethite. Photo : http://paradisechina.blogspot.com/p/nature-beauty-in-china-waters.html

[14] Le rouge de l'hématite peut masquer le jaune de la goethite

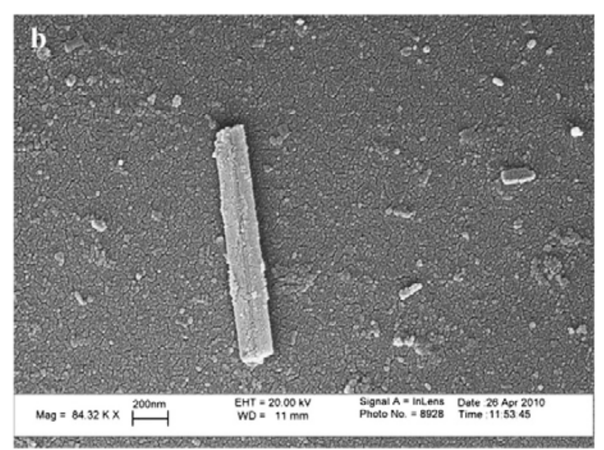


Fig. 74 – Particule de goethite de forme aciculaire adsorbée sur un grain de sable. D'après Larrahondo et al. (2011).

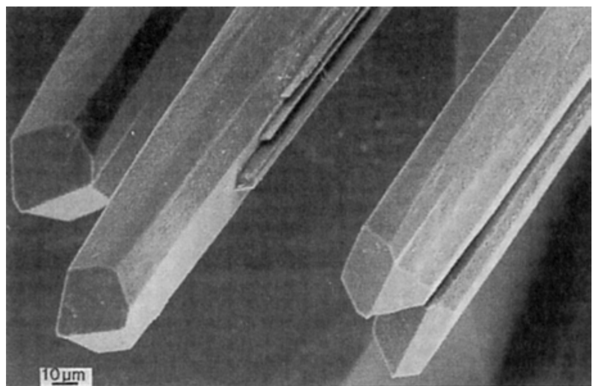


Fig. 75 – Enormes macrocristaux de goethite formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Image de R. Giovanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

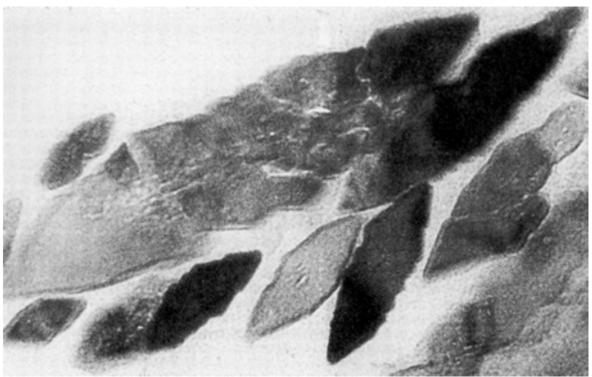


Fig. 76 – Images MET haute résolution montrant la section de cristaux de goethite en forme de losange. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

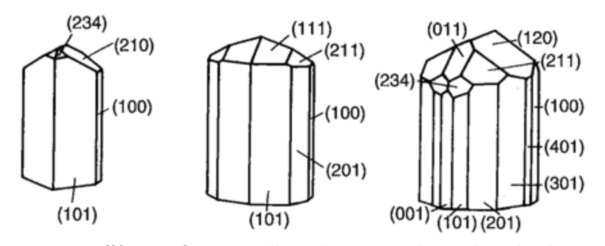


Fig. 77 – Différentes faces cristallines de cristaux de goethite de plus en plus développés de gauche à droite. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Taille et morphologie des particules

Bien que la goethite présente une gamme étendue de formes et de tailles (Cornell et Schwertmann, 2003), la morphologie classique est aciculaire[15] (Fig. 74) : le cristal est allongé en forme d'aiguille ou de bâtonnet (Fig. 75) dont la section se rapproche d'un losange (Fig. 76). La longueur peut varier de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns, à l'image des énormes macrocristaux représentés sur la Fig. 75, formés en conditions hydrothermales dans une géode de quartz. Les cristaux sont allongés dans la direction [001] et souvent terminés par des faces [210] en biseau (Fig. 77). Prélot et al. (2003) étudient les faces cristallines de deux échantillons de goethite différents (Fig. 78 et Fig. 79) et concluent que les faces principales sont [001], [101] dans le sens de la longueur, terminés par des faces [121] (Fig. 80). Pendant longtemps, il était admis, sur la base d'observation MET, que la forme du cristal de goethite était parallélépipédique avec une section rectangulaire (Fig. 81). Il est fréquent de trouver dans la littérature des tentatives de modélisation des propriétés de surface basée sur cette morphologie erronée. Des particules en forme d'étoiles peuvent être observées lorsque deux (Fig. 82) ou plusieurs cristaux (Fig. 83) s'associent pour former une macle.

La taille des cristaux varie avec les conditions de croissance cristalline (Cornell et Schwertmann, 2003). Les particules de goethite produites par oxydation de solutions de Fe^{2+}, mécanisme probable dans la nature, sont généralement beaucoup moins développées et leur taille est beaucoup plus petite (Longueur Cohérente Moyenne selon l'axe b : LCM_b = 10 nm) que celle des particules obtenues à partir de solutions alcalines de Fe^{3+}. Si de l'aluminium est incorporé dans la structure, ces cristaux deviennent extrêmement petits (LCM_a = 5 nm) et ne présentent aucune morphologie particulière. A pH basique (12) les cristaux sont à nouveau aciculaires (LCM_a = 30 nm) même s'ils contiennent de l'aluminium. Ils présentent néanmoins un désordre interne, et des étoiles sont fréquentes. Cette morphologie est aussi observée pour les goethites naturelles des sols.

Les cristaux des oxydes de fer des sols sont généralement moins bien développés que ceux obtenus par synthèse en laboratoire (Cornell et Schwertmann, 2003). La taille des cristaux d'oxydes de fer dans les sols varie de quelques nanomètres à quelques dixièmes de microns. Une étude sur 256 goethites de différents sols du monde (Schwertmann, 1988) donne un maximum pour la longueur cohérente moyenne (LCM) perpendiculaire au plan [101] pour la goethite comprise entre 15-20 nm. Les goethites des sols sont le plus souvent aciculaires, comme ceux de synthèse, et possèdent des défauts, des micropores et des contours dentelés (Cornell et Schwertmann, 2003). Des étoiles composées d'aiguilles ont été mises en évidence dans un sol rédoxymorphe[16] ainsi que des cristaux en forme de fibre de 5 nm d'épaisseur dans un podzol. Souvent, les conditions compatibles avec la croissance cristalline sont si faibles qu'aucune morphologie particulière ne se développe et les particules irrégulières prédominent : la présence de goethite ne peut pas être alors identifiée à partir de la morphologie des particules. Une situation similaire existe pour les hématites du sol : il est par exemple impossible de distinguer les goethites des hématites lorsque toutes deux adoptent une forme sphéroïdale.

Des surfaces spécifiques comprises entre 45 et 110 m^2/g ont été évaluées pour des goethites et hématites de 13 ferralsols brésiliens différents. Selon Cornell et Schwertmann (2003), les surfaces spécifiques des goethites varient entre 50 et 200 m^2/g.

---

[15] Du latin *acicula* : « petite aiguille »

[16] En zone humide, le niveau changeant de la nappe avec les saisons provoque des conditions alternativement aérobies (riche en oxygène) et anaérobies (absence d'oxygène). L'horizon, qui présente à la fois des propriétés réductrices et oxydés (tâches ocres et gris bleu-vert) est dit rédoxymorphe (voir paragraphe x).

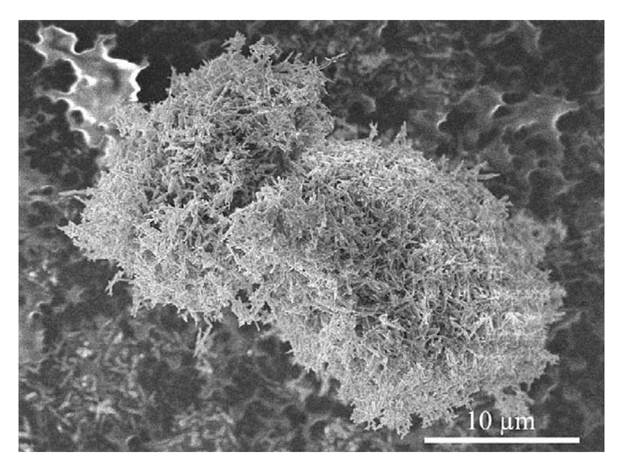


Fig. 78 – Agrégats d'aiguilles de goethite étudiées par Prélot et al. 2003.

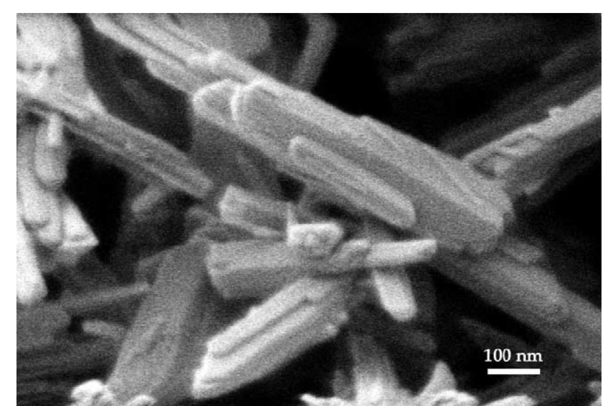


Fig. 79 – Particules de goethite étudiées par Prélot et al. (2003).

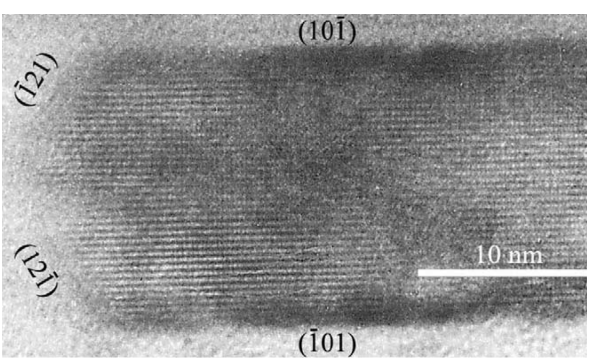


Fig. 80 – Image MET Haute Résolution d'une aiguille de goethite terminée par des faces [121]. D'après Prélot et al. (2003).

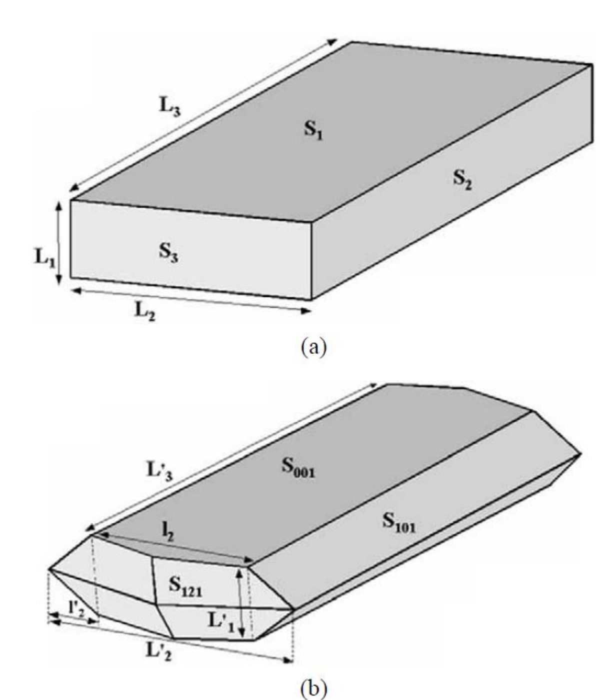


Fig. 81 – (a) Conception erronée et simplifiée de la morphologie d'un cristal de goethite en forme de parallélépipède. (b) Faces principales de cristaux de goethite analysés par images MET Hautes Résolutions. D'après Prélot et al. (2003).



Fig. 82 – Macle formée de l'association de deux cristaux aciculaires délimités par des faces [101] et [210]. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

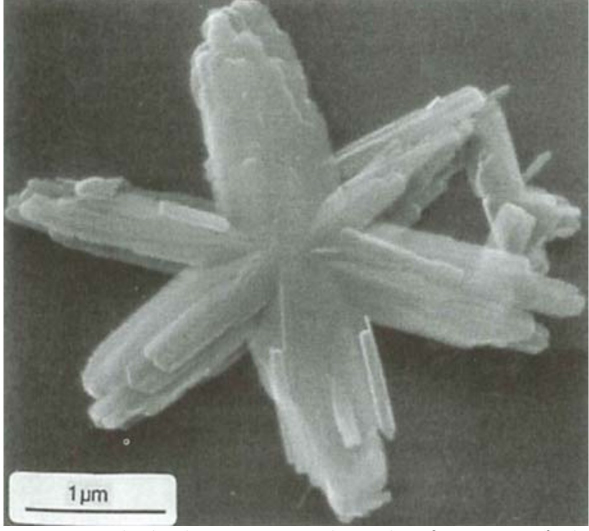


Fig. 83 – Macle de plusieurs cristaux de goethite formant une étoile. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

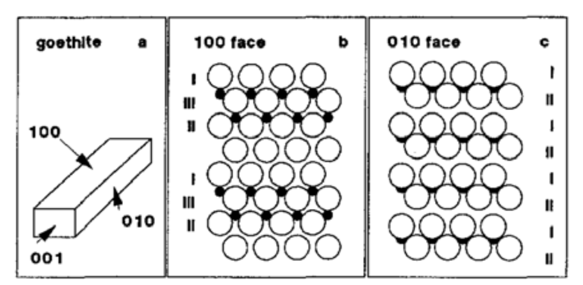


Fig. 84 – Interprétation erronée de la morphologie du cristal de goethite, reprise ici par Hiemstra et al (1989b) afin de déterminer la charge de surface par application du modèle MUSIC, d'après Hiemstra et al. (1989a).

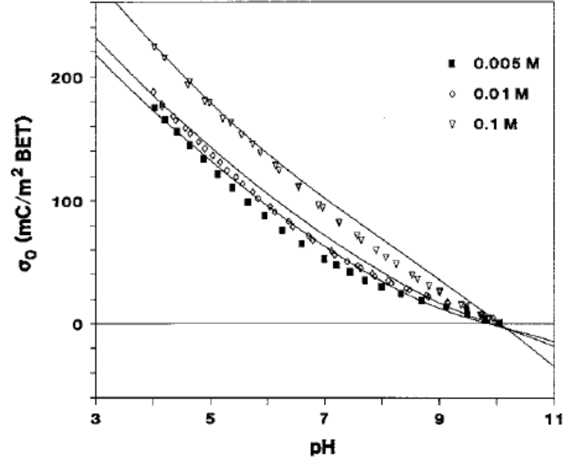


Fig. 85 – Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie erronée du cristal (Fig. 84). D'après Hiemstra et al. (1989b)

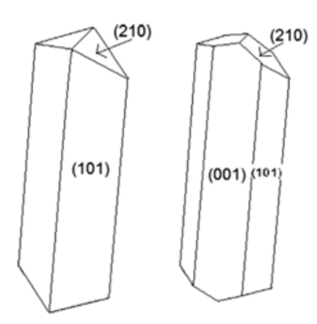


Fig. 86 – Morphologies simplifiées et correctes de cristaux de goethite. D'après Villalobos et al. (2009)

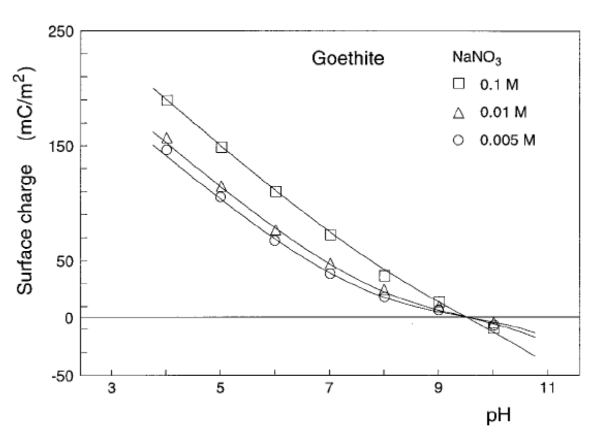


Fig. 87 – Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC en se basant sur une morphologie correcte du cristal. D'après Hiemstra et Van Riemsdijk (1996).

Propriétés de surface

Pour comprendre les propriétés de surface de la goethite, il est nécessaire de connaître les différentes faces du cristal et leurs contributions respectives à la charge globale de la particule. De nombreux chercheurs ont modélisé les propriétés de surface à partir d'une conception erronée de la forme du cristal, considérant celui-ci comme un parallélépipède allongé délimité par 3 faces [100], [010] et [001] (Fig. 84). Ainsi **Hiemstra et al. (1989b)** se basent sur cette morphologie pour appliquer leur célèbre modèle MUSIC (MUltiSIte Complexation - **Hiemstra et al., 1989a**) aux propriétés de surface de la goethite. Il est surprenant de constater que malgré cette erreur d'appréciation, les modèles donnent des résultats proches des valeurs expérimentales (Fig. 85). Les affinements du modèle (**Hiemstra et Van Riemsdijk, 1996 ; Venema et al., 1998 ; Gaboriaud et Ehrhardt, 2003**) basés sur une morphologie correcte (Fig. 86) donnent également des valeurs proches des premiers résultats de **Hiemstra et al. (1989b) :** Fig. 87, . Quelque soit le plan de clivage du cristal considéré, les propriétés de surface de la goethite semblent donc relativement homogènes.

Des considérations cristallographiques indiquent que les sites hydroxyles de surface de la goethite peuvent être coordinés à un, deux ou trois atomes de fer sous-jacent (Fig. 88). Selon le modèle de Pauling, si ½ charge positive est assignée à chaque liaison[17] Fe-O, ces groupes OH simplement, doublement et triplement coordinés portent respectivement une charge de -1/2, 0 et +1/2.

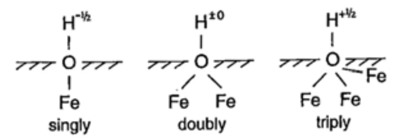


Fig. 88 – Charges portées par 3 groupes hydroxyles de surfaces différents mono-, di- et tricoordinés. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

La densité globale de ces groupes dépend à la fois de la structure cristalline et de l'extension des différentes faces. **Barron et Torrent (1996)** ont calculé leur densité pour les faces les plus communes de la goethite : [101], [210], [100] et [001] (Fig. 89).

Face		*Singly*	*Doubly*	*Triply*
		coordinated groups/nm^{-2}		
Goethite	[101]	3.0	3.0	9.1
	[210]	8.2	8.2	–
	[100]	7.2	7.2	–
	[001]	3.3	3.3	–

Fig. 89 – Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de la goethite. D'après Barron et Torrent (1996).

Chacun de ces groupes contribue à la charge globale par des réactions d'échange de protons avec la solution.

Pour les groupes monocoordinés :

$FeO^{-3/2} + H^+ \rightarrow FeOH^{-1/2}$ $K_{1,1}$ (1)

$FeOH^{-1/2} + H^+ \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)

Pour les groupes dicoordinés :

$Fe_2O^{-1} + H^+ \rightarrow Fe_2OH^0$ $K_{2,1}$ (3)

$Fe_2OH^0 + H^+ \rightarrow Fe_2OH_2^{+1}$ $K_{2,2}$ (4)

Pour les groupes tricoordinés :

$Fe_3O^{-1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)

$Fe_3OH^{+1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH_2^{+3/2}$ $K_{3,2}$ (6)

[17] La coordinence de fer Fe^{3+} en position octaédrique est égale à 6.

Les constantes d'équilibre de première protonation $K_{i,1}$ et de deuxième protonation $K_{i,2}$ sont appelées constantes d'acidité de surface. Par exemple, pour la deuxième réaction, $\log K_{1,2}$ correspond au pH pour lequel la concentration de sites $FeOH^{-1/2}$ est égale à celle des sites $FeOH_2^{+1/2}$: au-delà de ce pH, les $FeOH^{-1/2}$ sont majoritaires, en dessous, ils se protonent et la forme $FeOH_2^{+1/2}$ devient prédominante. En principe les sites monocoordinés peuvent se protoner en deux étapes consécutives. Cependant la très grande affinité des groupes $FeO^{-3/2}$ pour les protons, prédite par le modèle MUSIC, mène à la conclusion que seuls les groupes $FeOH^{-1/2}$ et $FeOH_2^{+1/2}$ peuvent exister dans les plages usuelles de pH. Inversement pour les sites tricoordinés, une deuxième étape de protonation est impossible car les 4 orbitales de l'oxygène sont occupées au sein des groupes $Fe_3OH^{+1/2}$. Seules les réactions (2), (3), (4) et (5) contribuent à la charge de surface. **Hiemstra et al (1989b)** donnent les valeurs suivantes pour les constantes d'acidité :

$$\log K_{1,2} = 10.7$$
$$\log K_{2,1} = 13.7$$
$$\log K_{2,2} = -0.1$$
$$\log K_{3,1} = 4.3$$

Ils concluent que les groupes dicoordinés n'existent que sous la forme neutre Fe_2OH^0 sur toute l'étendue du pH et ne participent pas à la charge de surface. Les groupes monocoordinés sont négativement chargés ($FeOH^{-1/2}$) au-dessus de pH 10.7 et positivement chargés ($FeOH_2^{+1/2}$) au-dessous. Pour les groupes tricoordinés, $Fe_3O^{-1/2}$ est majoritaire au-dessus de pH 4.3 et se transforme en $Fe_3OH^{+1/2}$ au-dessous. En se basant sur la forme parallépipédique erronée du cristal de goethite, ils déduisent un Point de Charge Nulle de 9.5 (**Fig. 85**) qui correspond à leurs valeurs expérimentales. Plus tard, ils arrivent à une conclusion similaire pour un cristal délimité par les faces [101] et [210] (**Fig. 87**).

Pus tard, **Venema et al. (1998)** distinguent les sites oxygènes de type O_I et les oxygènes de type O_{II} en substituant le concept de valence formelle de Pauling à celui de valence de liaison actuelle de Brown. Si dans le premier cas les charges sont uniformément réparties entre les anions et les cations, dans le cas de la valence de liaison actuelle, la charge reçue par un atome d'oxygène d'un cation environnant dépend de la longueur de la liaison (**Fig. 90**). Ainsi un oxygène O_I ne reçoit pas ½ charge de chacun des 3 atomes de fer environnant mais une charge inférieure (0.400, 0.400 et 0.411). Inversement un oxygène O_{II} (pour lequel les 3 atomes de fer sont plus proches que précédemment) reçoit une charge supérieure à ½ (0.610, 0.591 et 0.591).

Les oxygènes de surface O_I et O_{II} n'ont donc pas la même réactivité. Une analyse détaillée de la surface sur les plans [101] et [001] (**Fig. 91**) montre l'existence de 4 groupes différents : Fe_1O_{II} pour les sites monocoordinés, Fe_2O_{II} pour les sites dicoordinés, Fe_3O_I et Fe_3O_{II} pour les sites tricoordinés. Les constantes d'acidité et la densité de ces groupes de surface pour la face [101] sont données sur la (**Fig. 92**) : la différence de constante d'acidité entre les groupes triplement coordinés de type Fe_3O_{II} et Fe_3O_I est flagrante. **Venema et al. (1998)** calculent ainsi un PCN de 9,5 et mesurent une valeur expérimentale légèrement inférieure de 9,3 (**Fig. 93**).

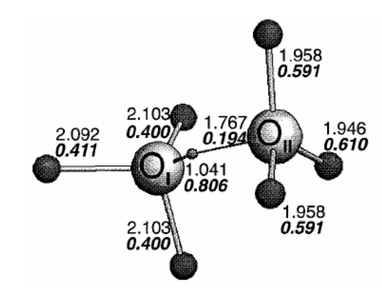


Fig. 90 – Répartition de la charge entre les atomes de fer, les oxygènes O_I et O_{II} et le proton en fonction de la longueur des liaisons d'après la valence actuelle de Brown. D'après Venema et al. (1998).

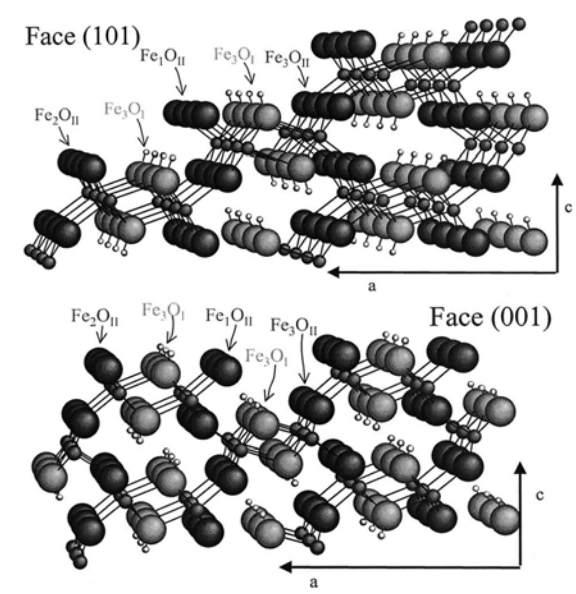


Fig. 91 – Mise en évidence de 4 groupes de surfaces différents présents à la fois sur la face [101] (en haut) et sur la face [001] (en bas). D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003).

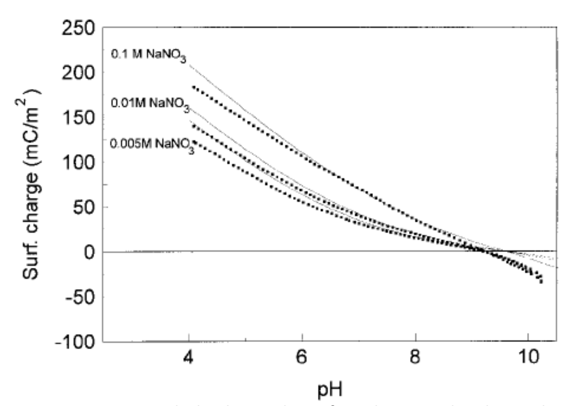


Fig. 93 – Variation de la charge de surface de particules de goethite en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après Venema et al. (1998).

Fig. 92 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [101]. D'après Venema et al. (1998).

Goethite 110 face						
Type of group	N_S (sites/nm²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ $\log K_{H2}$
Fe_1O_{II}	3.03	1.946 1.767	0.610 0.194	0 0	2 2	19.6
				1 1	1 1	7.7
Fe_2O_{II}	3.03	1.958 1.958	0.591 0.591	0	1	12.3
				1	0	0.4
Fe_3O_{II}	3.03	1.958 1.946 1.946	0.591 0.610 0.610	0	1	−0.2
Fe_3O_I	6.06	2.092 2.103 2.103	0.411 0.399 0.399	0	1	11.7

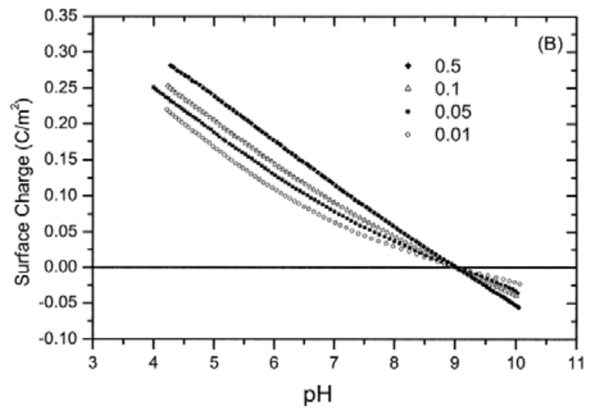


Fig. 94 – **Variation de la charge de surface de particules de goethite (G49) présentant 70% de face [001] et 30% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)**

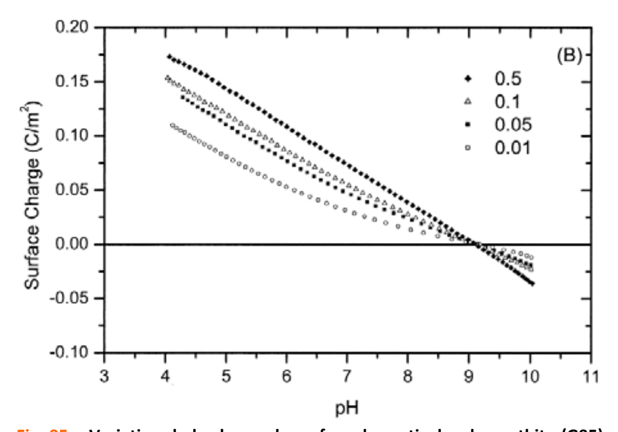


Fig. 95 – **Variation de la charge de surface de particules de goethite (G95) présentant 30% de face [001] et 70% de [101] en fonction du pH pour 4 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)**

Gaboriaud et Ehrhardt (2003) affinent l'approche de Venema et al. (1998) basée sur la valence de liaison actuelle de Brown mais en utilisant des paramètres de longueurs de liaisons légèrement différents. Ils étudient l'influence de la morphologie des cristaux sur la charge de surface à partir de deux échantillons de goethite différents, en s'intéressant en particulier à l'extension de la face [101] par rapport à la face [001]. La Fig. 91 fait apparaître les sites mono-, di- et tricoordinés sur ces 2 faces. A l'aide du modèle multisite (MUSIC), ils calculent les constantes d'acidité pour les 4 groupes de surface sur les faces [101] et [001] (Fig. 96 et Fig. 97). Leur modélisation indique un PCN de 8,9 pour la face [001] et un PCN de 9,2 pour la face [101]. Ces valeurs théoriques s'accordent parfaitement à leurs mesures expérimentales par titration potentiométrique : PCN de 9,0 pour la goethite (G49 - Fig. 94) présentant 70% de [001] et 30% de [101], PCN de 9,1 pour celle (G95 - Fig. 95) présentant 30% de [001] et 70% de [101]. Ces différentes morphologies ont donc un impact relativement faible sur le PCN. Les Fig. 94 et Fig. 95 montrent cependant que la charge est globalement plus importante pour la goethite G49 que pour la goethite G95 en raison de la plus grande densité de sites sur la face [001].

	N_s (sites/nm²)		s	$m+n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant
Fe_3O_I	6.06		0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		$Fe_3O_IH^{+1/2}$
Fe_3O_{II}	3.03		0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	−0.2		$Fe_3O_{II}^{-1/2}$
Fe_2O_{II}	3.03	**A**	0.591, 0.591	1	0, 1	1, 0	12.3	0.4	$Fe_2O_{II}H^0$
		B	0.591, 0.591	2	0, 1	2, 1	8.3	−3.6	$Fe_2O_{II}^{-1}$, $Fe_2O_{II}H^0$
Fe_1O_{II}	3.03	**1**	0.610	3	0, 1	3, 2	15.6	3.7	$Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		2	0.610	2	0, 1	2, 1	19.6	7.7	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$, $Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		3	0.610	1	0, 1	1, 0	23.6	11.7	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$

Fig. 96 – **Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [101]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)**

	N_s (sites/nm²)		s	$m+n$	m	n	Log $K_{i,1}$	Log $K_{i,2}$	Dominant
Fe_3O_I	6.68		0.411, 0.399, 0.399	1	0	1	11.7		$Fe_3O_IH^{+1/2}$
Fe_3O_{II}	3.34		0.591, 0.610, 0.610	1	0	1	−0.2		$Fe_3O_{II}^{-1/2}$
Fe_2O_{II}	3.34	**C**	0.610, 0.610	1	0, 1	1, 0	11.5	−0.4	$Fe_2O_{II}H^0$
		D	0.610, 0.610	2	0, 1	2, 1	7.5	−4.3	$Fe_2O_{II}^{-1}$, $Fe_2O_{II}H^0$
Fe_1O_{II}	3.34	**1**	0.591	3	0, 1	3, 2	16.0	4.1	$Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		2	0.591	2	0, 1	2, 1	19.9	8.0	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$, $Fe_1O_{II}H^{-1/2}$
		3	0.591	1	0, 1	1, 0	23.9	12.0	$Fe_1O_{II}H_2^{+1/2}$

Fig. 97 – **Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur la face [001]. D'après Gaboriaud et Ehrhardt (2003)**

De manière générale, les Points de Charges Nulles de la goethite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 (**Davis et Leckie, 1978a, 1978b; Yates, 1975 ; Hsi et Langmuir, 1985; Schwertmann et al., 1985; Hayes et Leckie, 1987; Zeltner et Anderson, 1988; Hiemstra et al., 1989a; Lövgren et al., 1990; Lumsdon et Evans, 1994; Van Geen et al., 1994; Hiemstra et al., 1996; Strauss et al., 1997a, 1997b; Venema et al., 1998; Villalobos et Leckie, 2000, Gaboriaud et Ehrhardt, 2003**). D'après les modélisations présentées précédemment, il semble que le PCN est plus proche de 9.0 que de 7.0, les valeurs les plus basses étant sans doute liées à l'adsorption de carbonates sur les groupes de surfaces qui abaissent le PCN. **Zeltner et Anderson (1988)** étudient par exemple l'effet l'adsorption de CO_2 sur le Point de Charge Nulle de suspensions de goethite à la fois pour des suspensions non purgées et purgées à l'azote N_2. Les goethites non purgées présentent un PCN de 8.1 tandis que les goethites purgées pendant 2 mois présentent un PCN de 9.0. Ces résultats sont interprétés par l'adsorption de CO_2 dans les sillons de la face 001.

Les mesures de mobilités électrophorétiques donnent des Points Isoélectriques relativement proches des résultats obtenus par titration potentiométrique (**Fig. 98**). La goethite est donc chargée positivement sauf à pH basique. L'image MET de la **Fig. 99** montre ainsi des particules d'or colloïdal chargées négativement adsorbées à la surface d'aiguilles de goethite.

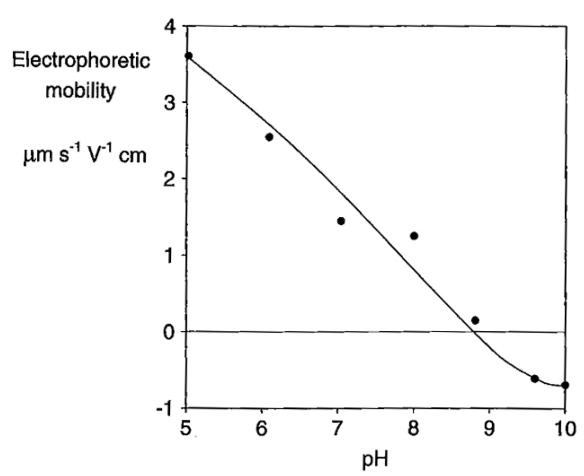


Fig. 98 – Mobilité électrophorétique de particules de goethite dans une solution de 0,01 M de $NaNO_3$. D'après S. Glasauer dans Cornell et Schwertmann (2003).

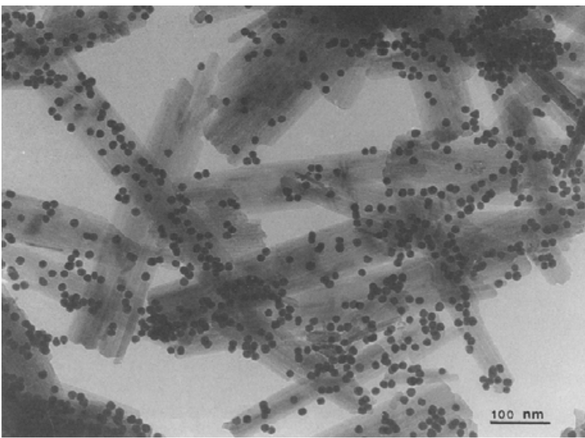


Fig. 99 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules de goethites (pH 5.6 - 0.025 M $NaNO_3$). D'après Enzweiler et Joekes (1992).



Fig. 100 – L'hématite est un oxyde de fer de couleur rouge vif, constituant de base de l'ocre rouge du Roussillon en association avec la kaolinite incolore. Photo : http://fr.wikipedia.org/wiki/Ocre.

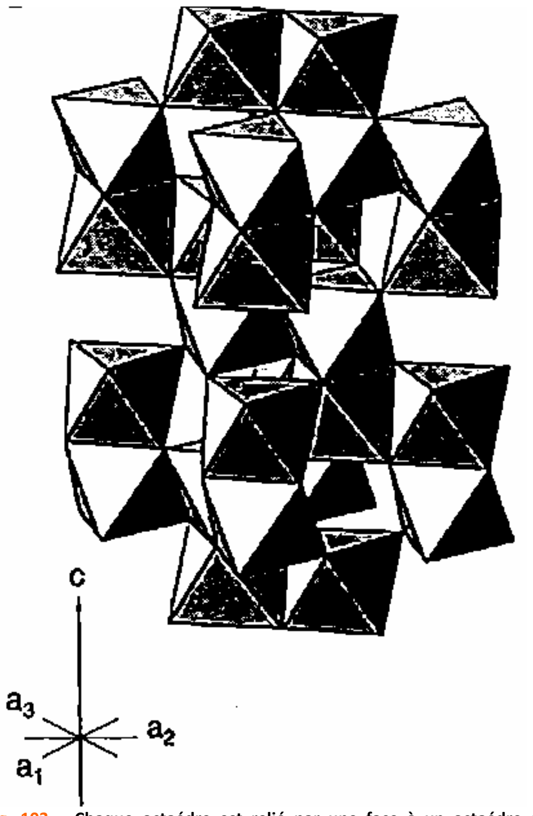


Fig. 103 – Chaque octaédre est relié par une face à un octaédre de la couche du dessus ou du dessous : cette configuration rare crée une forte répulsion entre les 2 atomes de fer. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Hématite

Structure cristallochimique

Du grec *haima* (= sang), en raison de sa couleur rouge vif (Fig. 100), l'hématite est constituée d'un empilement de plans d'oxygènes de type hexagonal compact (Cornell et Schwertmann, 2003). Entre ces plans, deux tiers des sites octaédriques sont remplis par des atomes de fer Fe^{3+} (Fig. 101). En représentation octaédrique, des anneaux de 6 octaèdres, au centre desquels se trouve un site vacant, forment des couches dioctaédriques (Fig. 102). Chaque octaèdre partage des arêtes avec 3 octaèdres voisins situés dans la même couche dioctaédrique et une face avec un octaèdre d'une couche voisine, situé dessus ou dessous (Fig. 103).

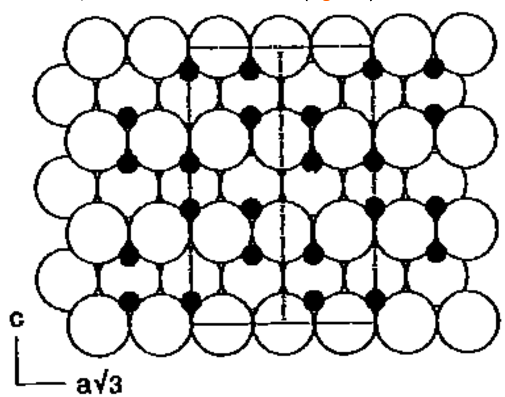


Fig. 101 – Structure atomique de la goethite. Empilement hexagonal compact d'anions oxygènes entre lesquels des atomes de fer Fe^{3+} remplissent 2/3 des sites octaédriques. Vue en coupe dans la direction (010). D'après Cornell et Schwertmann (2003).

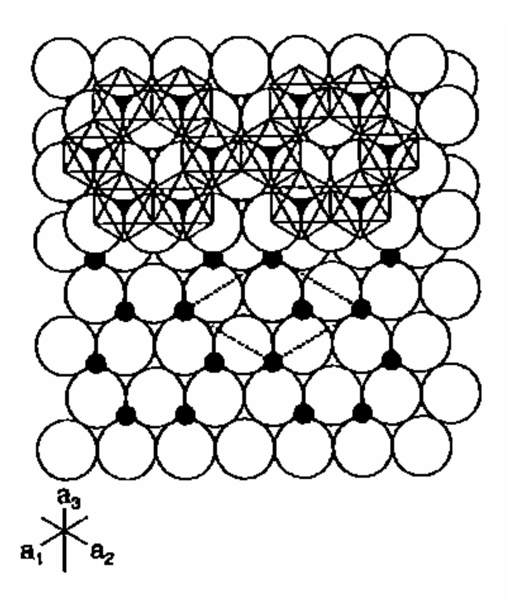
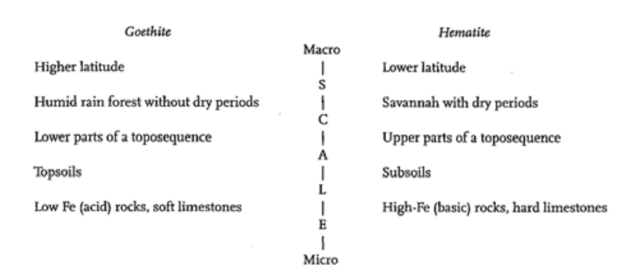


Fig. 102 – Projection selon le plan [001] de 2 plans différents d'oxygènes superposés formant une couche dioctaédrique. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Occurrence dans la nature

L'hématite, qui possède une stabilité thermodynamique similaire à celle de la goethite, est le deuxième oxyde de fer le plus fréquent dans les sols, mais, contrairement à la goethite, elle se limite essentiellement aux climats chauds tropicaux et subtropicaux (Cornell et Schwertmann, 2003) : elle est largement représentée dans les sols tropicaux (cf. p°X) classés sous la dénomination de ferralsols et d'acrisols, et couramment appelés latérites (Fig. 104). Elle se forme dans les horizons aérobies et peut se trouver aussi dans certains sols méditerranéens, appelés sols fersiallitiques ou sols rouges méditerranéens (Fig. 105). Généralement absente des régions froides et tempérées, elle est néanmoins présente dans des

sols développées à une époque plus ancienne sous un climat tropical chaud et humide : c'est par exemple le cas des ocres du Roussillon (cf. p°X et Fig. 100). L'hématite est très rarement le seul oxyde dans un sol, mais est associée en plus ou moins grande proportion avec la goethite. Le ratio Hm/(Hm+Gt) varie entre 0 et 0.9-0.95. Les sols de ces régions sont souvent rouge vif, car la couleur rouge de l'hématite masque le jaune de la goethite. A l'échelle du globe, une ligne qui sépare les sols riches en goethite aux plus hautes latitudes de ceux riches en hématites aux basses latitudes peut être tracées sur les deux hémisphères. La position exacte de cette ligne n'est pas établie. Pour l'hémisphère Nord, elle passe par le sud de la Chine, le sud de l'Europe et le sud des Etats-Unis. A cette répartition géographique se surimpose une autre répartition climatique liée à l'altitude. A haute altitude, les sols sont dénués d'hématite, tandis que les sols riches en hématite prédominent à basse altitude. En résumé, la proportion de goethite s'accroît lorsque les températures baissent et que les précipitations augmentent. A une plus petite échelle, de telles transitions hematite/goethite s'observent pour un même « macroclimat » sur ce que l'on appelle des *toposéquences* (Fig. 106 et Fig. 107). Bien que le macroclimat favorise la formation d'hématites, des sols rouges situés sur un terrain sec en pente se transforme en sols jaunes en bas de dépressions plus humides. Ces toposéquences sont très courantes en climat tropical. A plus petite échelle encore, au sein d'un même profil, il est fréquent d'observer un sol jaune riche en goethite en surface qui devient rouge et riche en hématite en profondeur. A plus petite échelle encore, Tardy et Nahon (1985) et Trolard et Tardy (1987) ont prédit que les très petits pores, où l'activité de l'eau est réduite, favorise l'apparition d'hématite par rapport à la goethite. Toutes ces observations mettent en évidence le fait que les conditions de formation des oxydes à différentes profondeurs au sein du profil varient avec l'activité biologique, la présence de matière organique, le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, l'hydrologie, etc.



Goethite	Macro – SCALE – Micro	Hematite
Higher latitude		Lower latitude
Humid rain forest without dry periods		Savannah with dry periods
Lower parts of a toposequence		Upper parts of a toposequence
Topsoils		Subsoils
Low Fe (acid) rocks, soft limestones		High-Fe (basic) rocks, hard limestones

Fig. 106 – Occurrence de la goethite par rapport à l'hématite à différentes échelles produisant des conditions plus ou moins humides. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

Il est généralement admis que la ferrihydrite (cf. p°X) est un précurseur nécessaire de l'hématite dans les conditions usuelles du sol. Les expériences de synthèse en laboratoire montrent que la formation d'hématite à partir de ferrihydrite est la seule possible à température ambiante et aux pH du sol. Ceci n'est toutefois pas confirmé par les analyses de sols qui montrent que l'hématite n'est généralement pas associée avec la ferrihydrite mais avec d'autres oxydes, essentiellement la goethite.

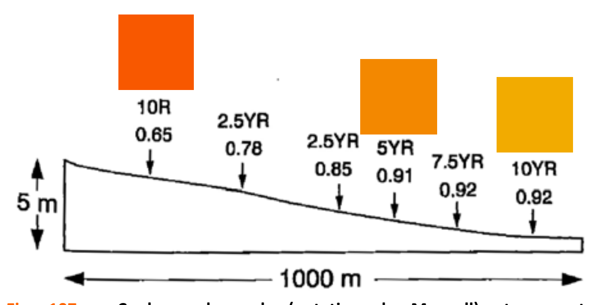


Fig. 107 – Couleurs des sols (notation de Munsell) et rapports goethite/(goethite+hematite) sur une toposéquence des Malawi. D'après Karim et Adams (1984).



Fig. 104 – Terre latéritique rouge utilisée par les femmes Kassena pour la réalisation de surfaces décorées à Tiebele, au Burkina-Faso.

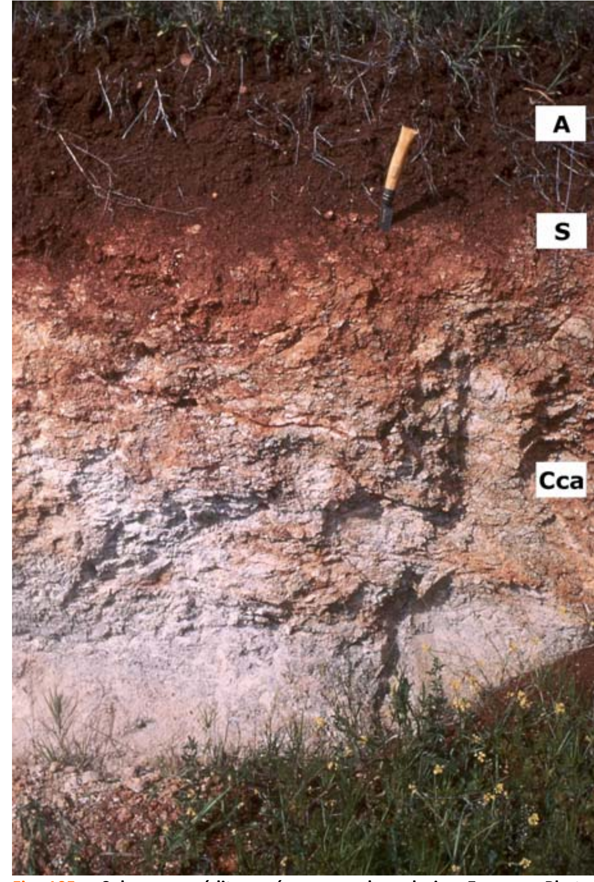


Fig. 105 – Sol rouge méditerranéen sur roche calcaire, Espagne. Photo : Alain Ruellan.
www.inra.fr/internet/Hebergement/afes/Ressources/photos/sol204.php

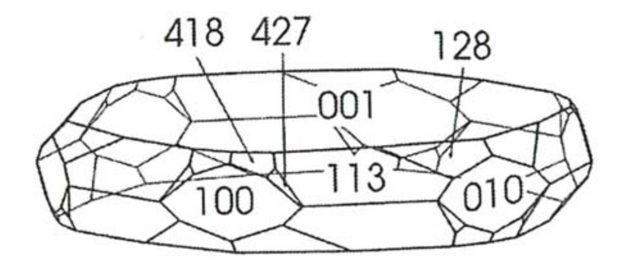


Fig. 108 – Le cristal d'hématite se présente généralement sous la forme de plaquettes. D'après Cornell et Schwertmann (2003).

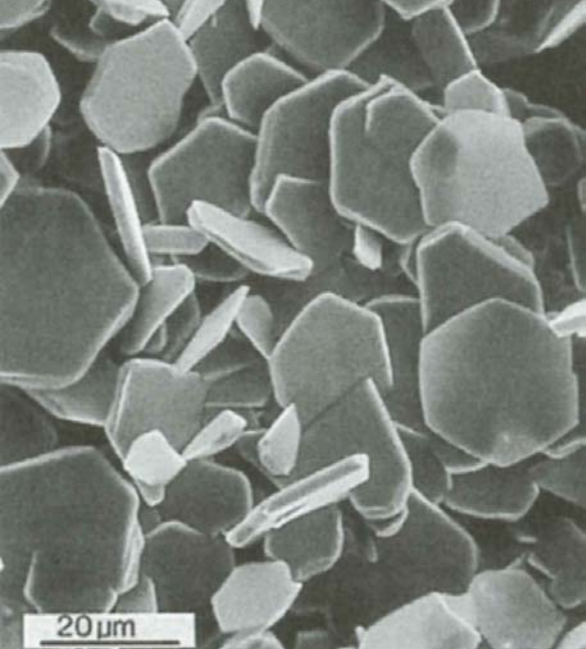


Fig. 109 – Grands cristaux d'hématites « micacées » (faisant penser à des plaquettes d'argiles) obtenus par synthèse hydrothermale (0,04 M $Fe(NO_3)_3$ en présence de 1.0 M d'acétate de sodium, 0.2 M de triethanolamine et 0.1 M de NaOH à 250°C. D'après Matijevic (1980).

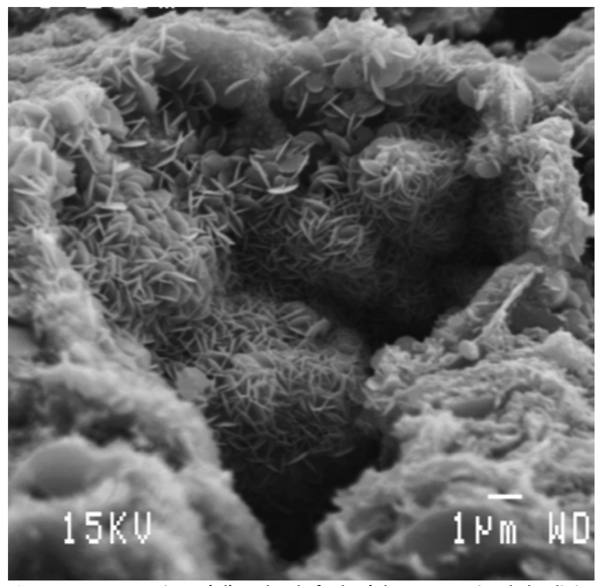


Fig. 110 – Coeur capitonné d'oxydes de fer lové dans sa matrice de kaolinite dans une cuirasse latéritique africaine (Kaya, Burkina Faso). Les hématites prennent la forme de roses des sables. D'après Dequincey et Liewig (2007).

Taille et morphologie des particules

Les cristaux d'hématite prennent généralement la forme de plaquettes dont l'épaisseur est variable et qui peuvent être hexagonales, rondes ou de contours irréguliers (**Cornell et Schwertmann, 2003**). Ces cristaux plats ont pour faces principales le plan [001] (**Fig. 108**) et sont parfois surnommées hématites micacées lorsqu'elles sont peu épaisses (**Fig. 109**), en raison de la similitude de forme avec les argiles plaquettaires. Des macles peuvent se former sur ce plan [001]. Les hématites agrégées prennent alors l'aspect de roses de sable, comme cela peut être observées dans la cuirasse latéritique de sols tropicaux (**Fig. 110 et Fig. 111**). La structure atomique de l'hématite impose un effet directionnel plus faible que dans le cas de la goethite, de sorte que la morphologie des particules peut facilement être modifiée. Une grande variété de formes cristallines a été synthétisée en laboratoire (**Fig. 112**), mais dans la plupart des cas les plans qui délimitent le cristal n'ont pas été identifiés. Les hématites de synthèse peuvent prendre la forme de plaquettes, de disques, de bâtonnets, d'aiguilles, de particules fusiformes, de sphères, d'ellipsoïdes, de doubles ellipsoïdes, de rhombohèdres, d'étoiles, de cubes et de cacahuètes (**Fig. 112**). En l'absence d'additifs, les plaquettes hexagonales et les rhomboèdres prédominent. Les morphologies variées de particules d'hématite résultent souvent de phénomènes temporaires d'adsorption de molécules complexantes sur certaines faces cristallines (**Jolivet et al., 1994**). Les travaux de Matijevic (**Matijevic, 1980 ; Matijevic et Scheiner, 1978**) illustrent remarquablement ces phénomènes. Il est en général difficile de prévoir et d'interpréter l'effet des conditions expérimentales (pH, température, concentration, nature de l'anion…) sur la morphologie des particules car les facteurs qui contrôlent la croissance privilégiée de certaines faces cristallines sont difficiles à appréhender. Les travaux de Matijevic montre que l'anisotropie des cristaux est d'autant plus marquée que le pouvoir complexant de l'anion est important : pseudosphères en présence de Cl^-, étoiles en présence de ClO_4^-, ellipsoïdes en présence de NO_3^-, fuseaux très allongés en présence de $H_2PO_4^-$. Les faces les plus complexées doivent être les moins aptes à fixer la matière au cours de la croissance des particules et ce sont donc elles qui auront la plus grande extension. Partant d'une solution où le fer est en solution, à pH très acide par exemple, des particules solides peuvent être obtenues en augmentant le pH. La méthode la plus classique consiste à ajouter une base. Lors de l'addition d'une goutte de base dans la solution, un fort gradient de pH existe localement autour de la goutte car le temps de mélange et l'homogénéisation de la solution autour de la goutte est relativement lent par rapport à la vitesse d'échange de protons avec le complexe aquo $Fe[H_2O]_6$, responsable de la nucléation. Avant d'atteindre l'équilibre, une collection d'espèces possédant des réactivités propres est formée. La précipitation s'effectue de manière anarchique, aussi bien dans le temps que dans l'espace, et il en résulte la formation de particules de nature et de taille très disparates.

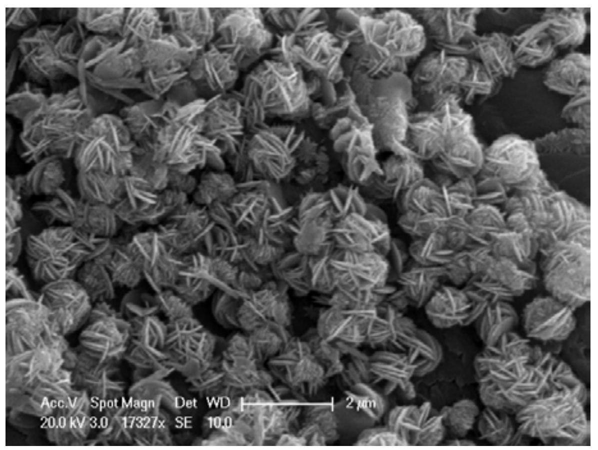


Fig. 111 – Hématites en forme de roses des sables dans une latérite (Cheras, Kuala Lumpur, Malaysia). Photo : www.minersoc.org/pages/gallery/claypix

Au lieu de modifier brutalement la composition chimique de la solution, il est préférable d'augmenter le pH de manière homogène. Ceci peut être réalisé en générant la base par chauffage au sein de la solution. Par exemple, avec l'élévation de la température, les molécules d'eau se dissocient et forment des bases : on parle de thermohydrolyse. Certaines molécules instables thermiquement, comme l'urée, peuvent aussi être utilisées. La vitesse de la thermohydrolyse peut être ajustée par la température, ce qui permet un meilleur contrôle de la nucléation. Les particules obtenues présentent une grande homogénéité de taille. La thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique forme initialement des particules d'akaganéites β-FeOOH. A concentration en fer comprise entre 2.10^{-2} et 4.10^{-2} mol l-1, elles se transforment lentement par dissolution-cristallisation en hématites sphériques ou ellipsoïdales. Les ions chlorures ne sont pas suffisamment complexants pour orienter la croissance de particules très anisotropes. La taille et la morphologie des particules d'hématite dépendent alors de la taille et de l'agrégation des particules initiales de β-FeOOH qui servent de support à la nucléation hétérogène. En présence de nitrates (solutions de $FeNO_3$), la thermohydrolyse conduit d'abord à de la goethite α-FeOOH qui induit ensuite la cristallisation du reste du fer en solution sous forme d'hématite. La morphologie ellipsoïdale de l'hématite obtenue résulte d'un effet « gabarit » dû à la goethite initialement formée, qui induit la nucléation hétérogène et la croissance de l'hématite sur un noyau allongé de goethite (Fig. 113). Un phénomène analogue est responsable de la formation d'hématite en double ellipsoïde observée sur la fig X : les particules initiales de β-FeOOH servent de support à la nucléation hétérogène d'hématite. En présence de phosphate, les particules d'hématites obtenues sont très allongées, en forme de fuseau. De faibles quantités de citrate induisent la formation de particules de morphologie contrôlée (cubique) par thermohydrolyse de solutions de chlorure ferrique.

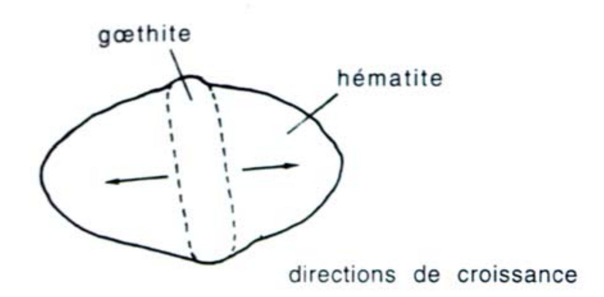


Fig. 113 – La forme ellipsoïdale résulte de la nucléation hétérogène et de la croissance de l'hématite sur un précurseur de type goethite. D'après Jolivet et al. (1994).

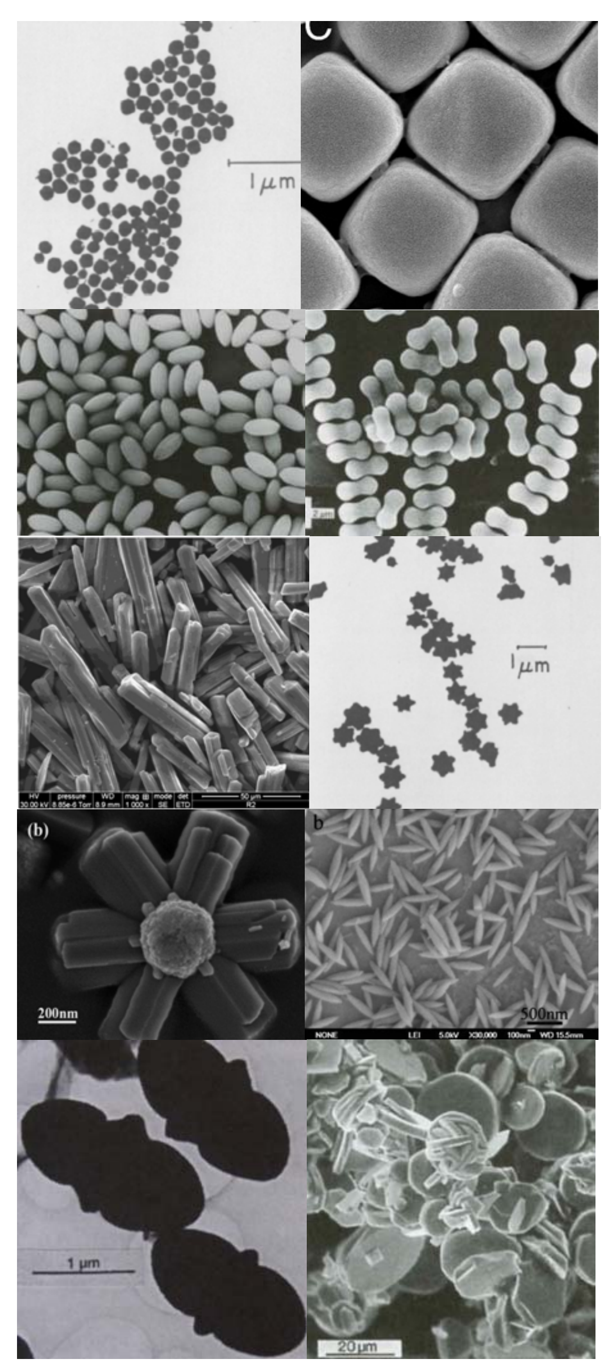


Fig. 112 – Grande diversité de morphologies de particules d'hématites synthétisées en laboratoire : (a) - pseudosphères (Matijevic et Scheiner, 1978), (b) – cubes (Sacanna et Pine, 2011), (c) – ellipsoïdes (Sugimoto et al., 1998), (d) - en forme de cacahuètes (Sugimoto et al., 1993), (e) – bâtonnets (Gupta et al., 2011), (f) – étoiles (Matijevic et Scheiner, 1978), (g) – étoile (Song et al., 2009), (h) – fusiforme (Xuan et al., 2007) , (i) – double ellipsoïdes (Bailey, 1993), (j) – Disques (Matijevic, 1980).

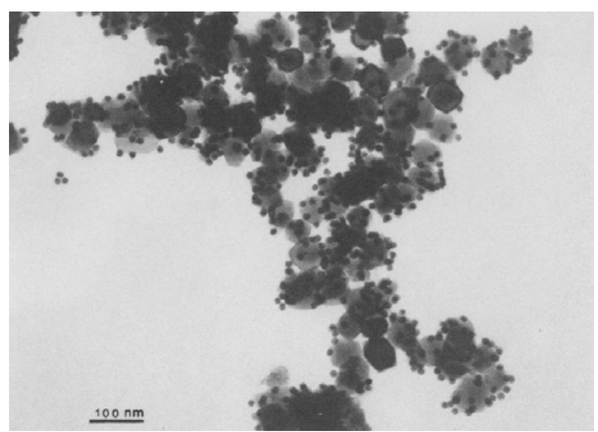


Fig. 114 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

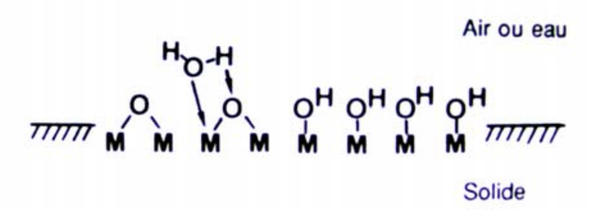


Fig. 115 – Couche d'hydroxyles à la surface de l'hématite résultant de la chimisorption de molécules d'eau. D'après Jolivet et al. (1994).

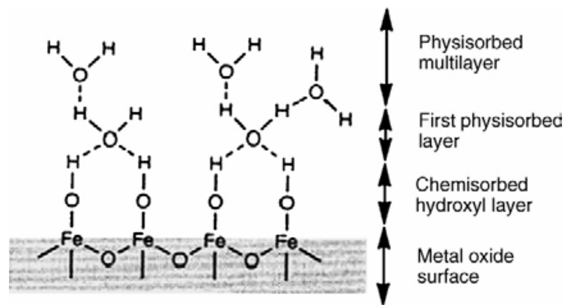


Fig. 116 – Tapis d'hydroxyles chimisorbés surmontés par les premières couches d'eau physisorbées constituant la couche compacte de Stern. D'après Tsui et al. (2007).

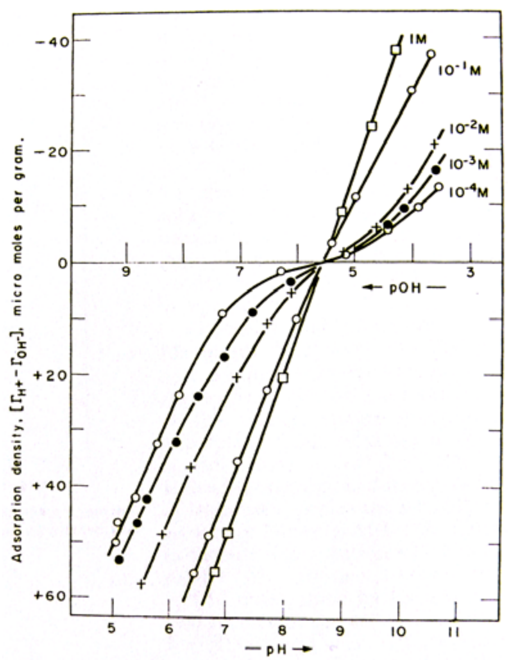


Fig. 117 – Premières courbes de titrage protométrique réalisées sur des oxydes d'hématites. D'après Parks et De Bruyn (1962).

Propriétés de surface

Comme tous les oxydes et oxyhydroxydes de fer, à l'exception des rouilles vertes, les particules d'hématites ne présentent pas de charges permanentes. Leur charge de surface est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Les particules présentent donc une charge variable avec le pH et la force ionique. Elles sont le plus souvent positivement chargées, de pH acide jusqu'à des pH légèrement basiques : la Fig. 114 montre ainsi l'adsorption de particules négativement chargées d'or colloïdal sur des cristaux d'hématites. L'or se fixe de manière relativement homogène sur les cristaux d'hématites, ce qui montre une certaine homogénéité de la charge des différentes faces cristallines. Leur réactivité de surface provient du fait que la structure atomique de la surface des particules d'hématite est différente de leur structure interne. Si le cœur des particules est constitué uniquement d'atomes de fer et d'oxygène, l'extérieur s'altère dans l'atmosphère ou en milieu aqueux, de sorte qu'une couche d'eau se fixe chimiquement (chimisorption) aux oxygènes de surface (Fig. 115). Cette surface est donc recouverte d'un tapis d'hydroxyles, comme dans le cas de la goethite et des autres oxyhydroxydes de fer. Ce tapis d'hydroxyles est appelé parfois couche d'eau chimisorbée, par opposition aux couches de molécules d'eau liées à ces hydroxyles par des liaisons hydrogènes, et appelées couches d'eau physisorbées (Fig. 116). Les particules d'hématite acquièrent leur charge par des réactions de protonation ou déprotonation des groupes hydroxyles de surface.

Comme pour toutes particules à charges variables, les deux questions centrales à résoudre pour comprendre les propriétés de surface de l'hématite sont :

1. à quel pH la charge des sites négatifs annule celle des sites positifs (Point de Charge Nulle ou Point isoélectrique) ?
2. quelle est la variation de la densité de charge en fonction de la force ionique lorsque l'on s'écarte du PCN vers des pH plus bas ou plus élevés ?

Parks et De Bruyn (1962) sont les premiers à avoir effectué la détermination expérimentale du PCN de particules d'hématites par titration potentiométrique (Fig. 117) : ils trouvent un PCN de 8,5. Au PCN, en l'absence de nuages de contre-ions, les particules s'agglomèrent sous l'effet des forces de Van der Waals. L'importance du PCN réside dans le fait qu'il joue un rôle central pour toutes les propriétés colloïdales des particules à charge variable. Lorsqu'elles sont en suspension, les particules floculent et sédimentent au PCN. En régime plus concentré, c'est au voisinage du PCN que le seuil d'écoulement et la viscosité sont maximums. Lorsqu'elles se déplacent dans un champ électrique lors de mesures électrocinétiques, la vitesse des particules s'annule au PCN. Selon Parks et De Bruyn (1962), le PCN des hématites correspond aussi au minimum de solubilité des particules.

La simultanéité de ces phénomènes au voisinage du PCN est en partie illustrée par la Fig. 118 (Schudel et al., 1997), qui montrent que le PCN, déterminé par titration potentiométrique, le PIE, déterminé par électrophorèse et la vitesse maximum de floculation de particules d'hématites correspondent : en l'absence de phénomènes d'adsorptions spécifiques, les trois méthodes peuvent être utilisées pour déterminer le PCN. D'autre part Eggleston et Jordan (1998) présentent une nouvelle approche pour déterminer le PCN par mesure directe des forces d'interactions entre deux particules d'hématites (faces cristallines [001]) en fonction du pH à l'aide d'un Microscope à Forces Atomiques (Fig. 119) : les forces sont attractives vers pH 8.

De manière générale, les Points de Charges Nulles de l'hématite relevés dans la littérature varient entre 7.0 et 9.5 : ces valeurs correspondent étroitement à celles relevées pour la goethite. Comme le montrent Penners et al. (1986) (Fig. 120), ces écarts dépendent de la préparation des échantillons : les valeurs les plus faibles sont obtenues avec des échantillons non purifiés, tandis que les échantillons purifiés donnent des PCN supérieurs à 9. Ainsi Parks

et De Bruyn (1962) (Fig. 117) et Yates (1975) (Fig. 121) trouvent un PCN voisin de 8.5, tandis que des études plus récentes incluant une meilleure préparation des échantillons indiquent des PCN compris entre 9 et 9.5. Les valeurs plus faibles des échantillons non purifiés sont sans doute liées à l'adsorption spécifique de cations dans la couche de Stern. De la même manière, si l'électrolyte utilisé lors de la titration potentiométrique contient un ion spécifiquement adsorbé, le point d'intersection des courbes de titration se déplace et ne correspond plus au PCN établi avec des électrolytes « indifférents » (non spécifiquement adsorbés). L'adsorption spécifique de cations déplace le point d'intersection vers le bas (Fig. 122), celle d'anions l'élève (Jolivet et al., 1994).

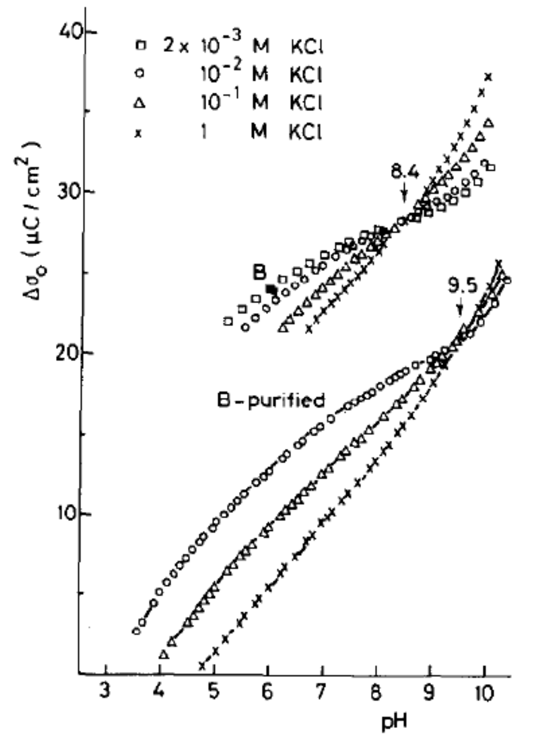


Fig. 120 – Les courbes de titrage protométriques de particules d'hématites se coupent à pH 9.5 lorsqu'elles ont été préalablement purifiées, et, sinon, à pH 8.4. D'après Penners et al. (1986).

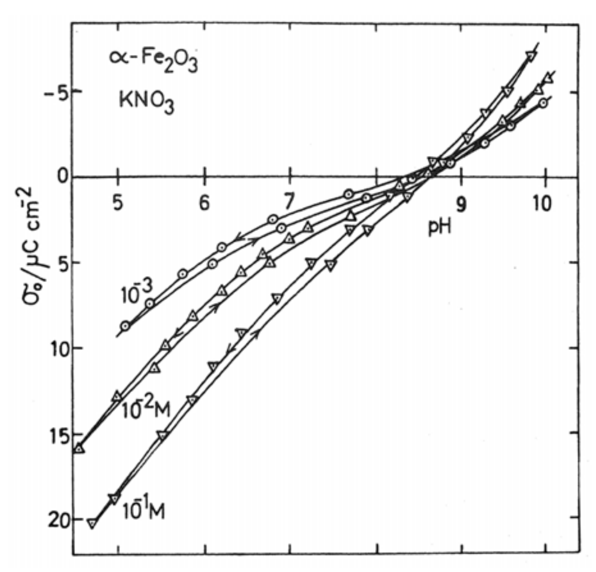


Fig. 121 – Courbes de titrages protométriques de particules d'hématites. D'après Yates (1975).

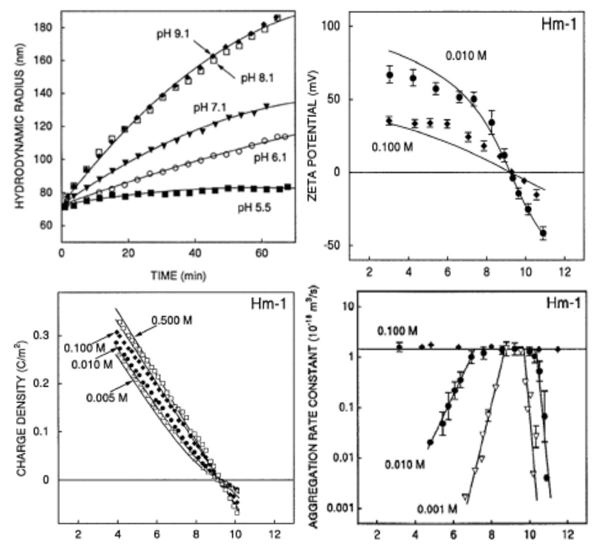


Fig. 118 – Au voisinage du PCN de l'hématite (vers pH 9), la vitesse de formation des agrégats est la plus grande (en haut à gauche et en bas à droite), la mobilité électrophorétique et le potentiel zêta sont nuls (en haut à droite), la charge de surface est nulle (en bas à gauche). D'après Schudel et al. (1997).

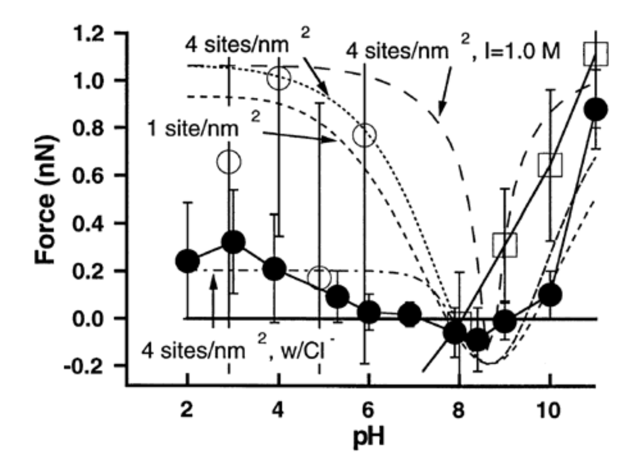


Fig. 119 – Au voisinage du PCN, les forces d'interactions mesurées par AFM entre deux surfaces [001] d'hématites deviennent attractives, entre pH 8 et pH 9. D'après Eggleston et Jordan (1998).

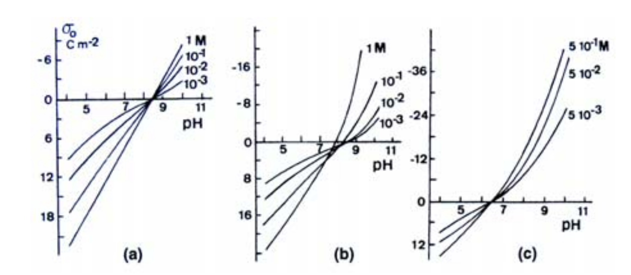


Fig. 122 – Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la nature de l'électrolyte : (a) KCl, (b) LiCl, (c) $Ca(NO_3)_2$. Plus le cation pénètre dans la couche de Stern, plus le PCN est bas. D'après Breeuwsma et Lyklema (1971).

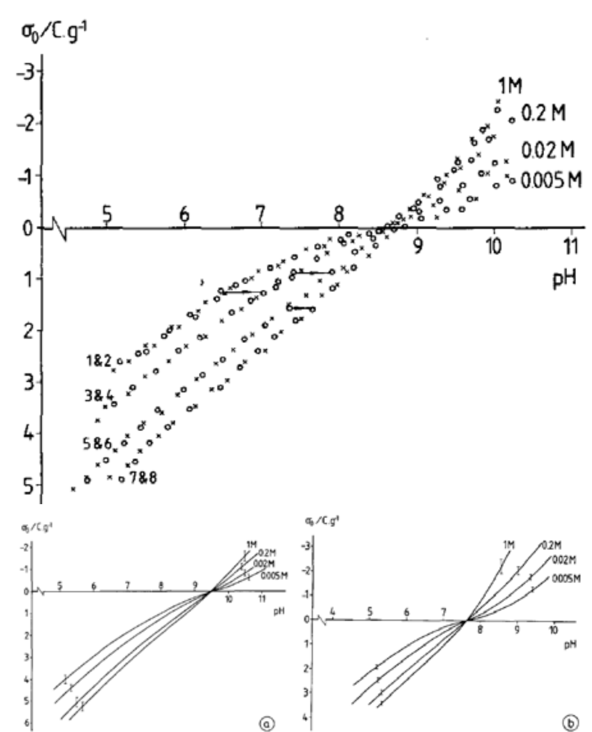
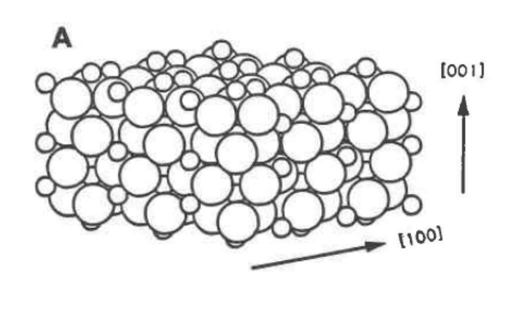
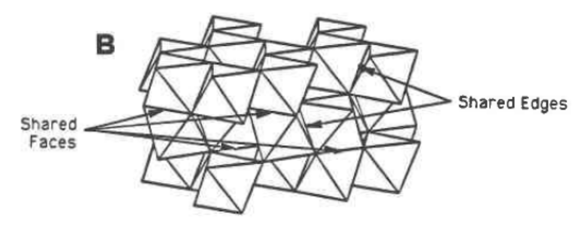


Fig. 123 – Déplacement du PCN de l'hématite en fonction de la température. En haut : 8.6 à 20°C. En bas à gauche : 9.4 à 5°C. En bas à droite : 7.6 à 60°C. D'après Fokkink et al. (1989).





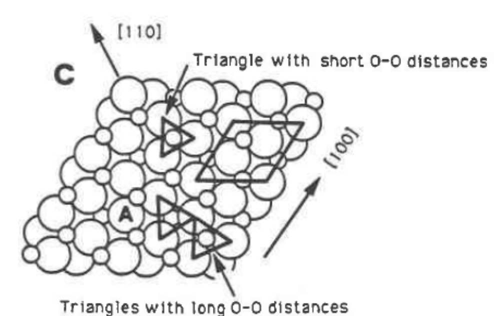


Fig. 125 – A : Structure cristalline de l'hématite. B : Représentation octaédrique mettant en évidence les octaèdres liés deux à deux par les faces, ce qui entraîne une répulsion mutuelle des atomes de fer et une déformation des octaèdres. C : Vue de dessus de la face [001] : en raison de la déformation des octaèdres, les distances entre oxygènes varient, de sorte que deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 A de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 A de côté. D'après Eggleston et Hochella (1992).

Fokkink et al. (1989) montrent également que le PCN de l'hématite diminue lorsque la température augmente : 9.4 à 5°C, 8.6 à 20°C, 7.6 à 60°C.

L'analyse des faces cristallines de l'hématite montre l'existence de 3 groupes de surfaces mono-, di- et tri-coordinés, comme dans le cas de la goethite (Fig. 88). Le processus par lequel la particule acquière sa charge de surface peut être décrit par les mêmes réactions d'adsorption ou désorption de protons :

Pour les groupes monocoordinés :

$FeOH^{-1/2} + H^{+} \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)

Pour les groupes dicoordinés :

$Fe_2O^{-1} + H^{+} \rightarrow Fe_2OH^{0}$ $K_{2,1}$ (3)

$Fe_2OH^{0} + H^{+} \rightarrow Fe_2OH_2^{+1}$ $K_{2,2}$ (4)

Pour les groupes tricoordinés :

$Fe_3O^{-1/2} + H^{+} \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)

Barron et Torrent (1996) ont calculé la densité de ces groupes pour différentes faces de l'hématite : [100], [110], [012], [104], [018], [113] et [001] (Fig. 124).

Face	Singly coordinated (groups nm^{-2})	Doubly coordinated (groups nm^{-2})	Triply coordinated (groups nm^{-2})
		Hematite	
{100}	5.8	2.9	—
{110}	5.0	5.0	5.0
{012}	7.3	—	7.3
{104}	5.3	5.3	5.3
{018}	—	6.3	3.2
{113}	4.1	4.1	8.3
{001}	—	13.7	—

Fig. 124 – Densité de groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces cristallines les plus courantes de l'hématite. D'après Barron et Torrent (1996).

En raison de la grande diversité de formes des particules d'hématite, la morphologie cristalline est moins bien connue que celle de la goethite. En considérant la forme de plaquette qui semble la plus courante, les grandes faces [001] apparaissent comme les plans cristallins principaux. Sur ces faces, tous les groupes hydroxyles de surface sont doublement coordinés : la charge de surface est alors déterminée par les réactions (3) et (4). L'approche multisite de Hiemstra et al. (1989a) indique que ces groupes doublement coordinés sont non chargés (Fe_2OH^0) sur toute la gamme de pH, comme cela a été discuté précédemment pour le cas de la goethite (log $K_{2,1}$ = 13.7 et log $K_{2,2}$ = -0.1). Les faces [001], et plus généralement les particules planes d'hématites, devraient donc être relativement inerte. Ceci est en contradiction avec les résultats expérimentaux obtenus par titration potentiométrique. En particulier, l'expérience de Eggleston et Jordan (1998) (Fig. 119) de mesure directe des interactions entre deux faces [001] montre clairement que les forces sont répulsives à pH acide et neutre ainsi qu'à pH basique alors qu'elles sont attractives vers pH 8 : ces faces sont donc réactives. Afin de comprendre la réactivité de ces faces, Eggleston et ses collaborateurs (Eggleston et Hochella, 1992, Eggleston, 1999 ; Eggleston et al., 2003) ont étudié les faces [001] des particules d'hématite à l'aide d'un microscope à effet tunnel [18]. Ils concluent que la face [001] présente de nombreuses imperfections menant à une composition de groupes de surface différente de celle d'une face [001] idéale. Ces défauts sont liés à la structure cristallochimique de l'hématite, caractérisée par la présence d'octaèdres liés deux à deux par une face (Fig. 125B). Cette configuration engendre de fortes répulsions entre les deux atomes de fer qui se positionnent le plus loin possible de la face partagée. Ceci aboutit à une distorsion du réseau. Les trois atomes d'oxygènes de la face octaédrique partagée sont plus proches que dans le cas d'un octaèdre parfait, tandis que les trois autres sont au

[18] Un palpeur (une pointe) suit la surface de l'objet à l'échelle atomique. La pointe « scanne » la surface à représenter.

contraire plus éloignés. Ainsi dans le plan [001], deux larges triangles d'oxygènes de 3.035 A de côté alternent avec de plus petits triangles de 2.669 A de côté (Fig. 125C). La longueur de la liaison Fe-O est de 2.116 A pour la face octaédrique partagée et de 1.945 A pour l'autre face (Fig. 126). Ceci peut être comparé à la distance Fe-O de 2.06 A de la maghemite, qui possède une géométrie octaédrique presque parfaite. Si l'on considère le cas de la fracture du cristal selon le plan [001], seules les liaisons les plus longues sont rompues. La face obtenue n'est pas idéalement plane puisque les atomes de fer liés à la face octaédrique non partagée restent « derrière » le plan de fracture. Ceci expliquerait les défauts de la face [001] à l'origine de sa réactivité. Sur la base de ces travaux, **Venema et al. (1998)** partent de l'hypothèse que certains atomes de fer proches de la face [001] sont absents, ce qui expliquerait la présence de sites monocoordinés réactifs. Ils utilisent une approche multisite affinée par rapport à celle de **Hiemstra et al. (1989a)**, en utilisant la valence de liaison actuelle de Brown (à la place de la valence formelle de Pauling). Ils identifient ainsi 3 groupes de surface sur le plan [001] (Fig. 127) :

1. les sites monocoordinés à liaisons courtes Fe_1O_s
2. les sites monocoordinés à liaisons longues Fe_1O_l
3. les sites dicoordinés Fe_2O_{1s}

Les constantes d'acidité pour les réactions de première protonation et deuxième protonation sont données dans la Fig. 127. Elles montrent que les sites dicoordinés sont peu réactifs ($\log K_{H1}$ = 11.9 et $\log K_{H2}$ = 0.0) et qu'ils restent sous la forme neutre $Fe_2O_{1s}H^0$ sur une large gamme de pH. Les sites monocoordinés à liaisons longues sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 12.1, tandis que ceux à liaisons courtes sont majoritairement sous la forme positive $FeOH_2^{+1/2}$ en dessous de pH 7.7. **Venema et al. (1998)** déterminent également la réactivité des sites de surfaces des faces [110] et [120]. La distribution des sites de surfaces de ces deux faces est similaire : groupes mono-, di- et tricoordinés selon un ratio 1/1/1. Tous les groupes monocoordinés possèdent une liaison courte et tous les groupes tricoordinés possèdent deux liaisons longues et une liaison courte. Deux types de groupes dicoordinés existent : les premiers possèdent deux liaisons courtes et les deuxièmes deux liaisons longues. Les constantes d'acidité de ces 4 groupes sont données dans la Fig. 127. Ils concluent que le PCN de la face [110] (et donc de la face [120]) est égal à 8. D'autre part leur valeur expérimentale du PCN déterminé par titration potentiométrique est de 9.4.

Pour « coller » avec ces résultats expérimentaux, il faudrait que le PCN de la face [001] soit supérieur, autrement dit que la densité de sites monocoordinés à liaisons longues ($\log K_{H2}$ = 12.1) soit important. En fixant 5 sites monocoordinés par nm^2 dont 80% à liaisons longues pour la face [001], pour un cristal composé de 50% par la face [001] et 50% de la face [110], **Venema et al. (1998)** obtiennent des valeurs théoriques de la charge de surface en accord raisonnable avec leurs courbes expérimentales.

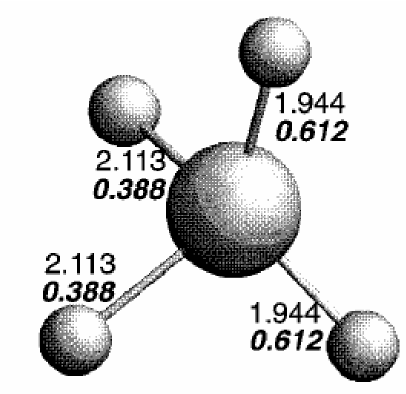


Fig. 126 – En raison de la distorsion du réseau, chaque oxygène est entouré de 4 atomes de fer dont 2 sont plus éloignés (2.113 A) que les 2 autres (1.944 A). D'après Venema et al. (1998).

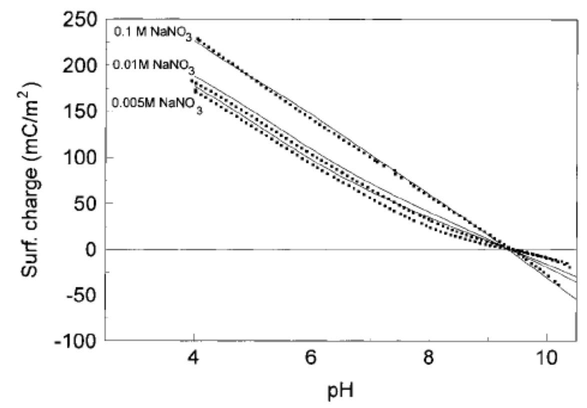


Fig. 128 – Variation de la charge de surface de particules d'hématites en fonction du pH pour 3 concentrations en sel ($NaNO_3$) différentes déterminées expérimentalement par titrage protométrique (points) et par modélisation MUSIC (lignes). D'après Venema et al. (1998).

Fig. 127 – Densités et constantes d'acidité des groupes mono-, di- et tri-coordinés sur les faces [001] et [110]. D'après Venema et al. (1998)

Hematite 001 face

Type of group	N_S (sites/nm²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ / $\log K_{H2}$
Fe_1O_I	4[1]	2.113	0.388	0	2	24.0
				1	1	12.1
Fe_1O_s	1[1]	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{Is}	8.7	2.113 1.944	0.388 0.612	0	2	11.9
				1	1	0.0

Hematite 110 face

Type of group	N_S (sites/nm²)	Bond lengths (Å)	s	m	n	$\log K_{H1}$ / $\log K_{H2}$
Fe_1O_s	5	1.944	0.612	0	2	19.6
				1	1	7.7
Fe_2O_{II}	1.7	2.113 2.113	0.388 0.388	0	2	7.4
				1	1	−4.4
Fe_2O_{ss}	3.3	1.944 1.944	0.612 0.612	0	2	16.3
				1	1	4.4
Fe_3O_{IIs}	5	2.113 2.113 1.944	0.388 0.388 0.612	0	1	8.2

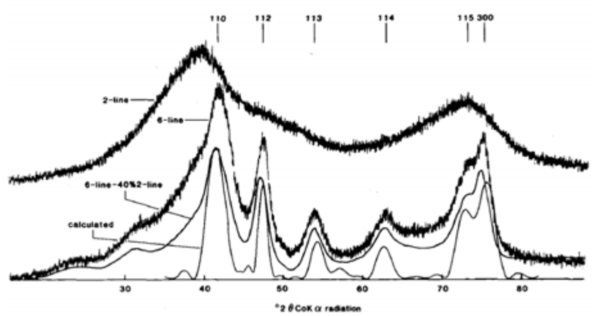


Fig. 129 – Diffraction X obtenues pour un échantillon de 2-line ferrihydrite et de 6-line ferrihydrite. D'après Eggleton et Fitzpatrick (1988).

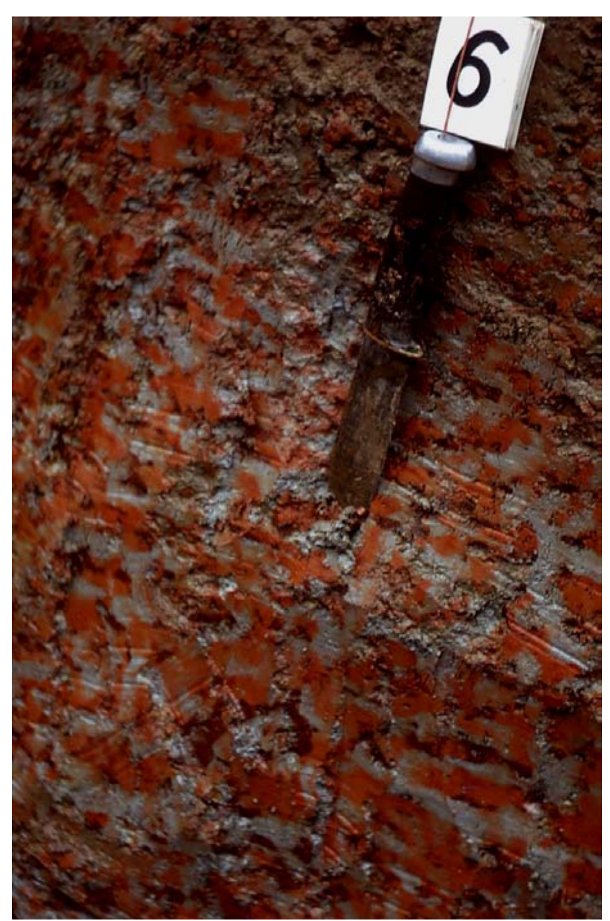


Fig. 130 – Dans les sols humides, appelés gleysols, se trouve souvent un horizon alternativement réduit et oxydé, appelé pseudogley, au niveau du battement de la nappe. Le fer est alternativement réduit, solubilisé, oxydé et reprécipité, ce qui conduit à des horizons bicolores où coexistent le fer ferreux (gris-bleu) et le fer ferrique (orange ou rouge). Dans ces pseudogleys, les phénomènes d'oxydation rapide du fer II peuvent aboutir à la formation de ferrihydrite. D'après Ruellan et Dosso (1993).

Ferrihydrite

Structure cristallochimique

La ferrihydrite (**Jambor et Dutrizac, 1998**) a été reconnue comme un minéral par l'association minéralogique internationale en 1975. Toutefois, sa structure et sa formule chimique ne sont pas encore clairement élucidées (**Michel et al., 2007**). Certains échantillons ne possèdent qu'une structure partiellement ordonnée et il existe des incertitudes sur le nom à donner à de tels matériaux. La ferrihydrite est généralement classée en deux catégories selon le nombre de raies de diffraction X de l'échantillon analysé (**Fig. 129**) : on parle de « 2-line ferrihydrite » pour les matériaux présentant une faible cristallinité et de « 6-line ferrihydrite » pour les échantillons mieux cristallisés. Les difficultés pour élucider la structure cristalline de la ferrihydrite sont liées à sa très petite taille et à sa faible cristallinité : avant qu'elle soit identifiée comme un minéral à part entière, elle était appelée de manière générique « hydroxyde de fer amorphe » ou « hydroxyde ferrique colloïdal ». Aujourd'hui, un consensus général existe sur le fait que le fer Fe^{3+} se trouve en coordination octaédrique, et il est aussi proposé que la coordination octaédrique ne représente que le cœur des particules, tandis qu'en surface le fer est en coordination tétraédrique. Ces sites de surfaces de « coordination incomplète » sont très réactifs et sensibles à l'adsorption d'espèces étrangères et expliquent, avec la grande surface spécifique des particules, la grande capacité d'adsorption de la ferrihydrite. La structure octaédrique de cœur se rapproche plus des minéraux de type FeOOH, comme la goethite et l'akaganéite, que de l'hématite. De récentes modélisations des propriétés de surface basées sur la structure cristalline de la goethite, en très bon accord avec les valeurs expérimentales, semblent confirmer que la ferrihydrite possède une structure de type goethite. La ferrihydrite naturelle contient généralement jusqu'à 9% de silicium, dont le rôle et la position font l'objet de recherches actives. Une question importante est de déterminer si cette silice se trouve au cœur des particules ou adsorbée en surface.

Occurrence dans la nature

Reconnaissable à sa couleur brun-rouge, la ferrihydrite se forme dans les sols par oxydation rapide de fer Fe^{2+} en solution (**Fig. 131**). En raison de sa très grande surface spécifique et de sa capacité d'adsorption, comparable aux allophanes (**cf. p°X**), la ferrihydrite influence profondément les propriétés du sol, même lorsqu'elle est présente en faible quantité. La ferrihydrite est souvent associée à la goethite, tandis qu'une association avec l'hématite, bien que possible d'après les expériences de synthèse, n'a pas été observée dans les sols (**Cornell et Schwertmann, 2003**).

Elle est présente dans trois grandes catégories de sols (**Childs, 1992**) :

1. les sols jeunes subissant une altération rapide (une altération prolongée conduit à la formation de goethite ou d'hématite, mieux cristallisés)
2. les sols contenant des silicates solubles ou des molécules organiques[19] qui inhibent la formation d'oxydes de fer mieux cristallisés, stabilisant ainsi la ferrihydrite sur de plus grandes échelles de temps
3. les sols hydromorphes sujets à des phénomènes périodiques de réduction et d'oxydation, auxquels sont liés des mécanismes de dissolution et reprécipitation sur de courtes échelles de temps.

Sols jeunes et volcaniques

Childs (1992) a identifié la ferrihydrite dans les jeunes sols développés sur roches volcaniques de type andosols (**cf. imogolites et allophanes p°X**), qui sont à la fois jeunes et riches en silicates solubles et en matière organique. Sur une séquence de sols de

[19] De faible teneur en matière organique favorise la goethite et l'hématite. Si la teneur en matière organique est suffisante, la goethite se forme si l'approvisionnement en fer est bas, tandis que la ferrihydrite se forme si la quantité de fer est plus importante. Avec de trop grandes quantités de matière organique, tout le Fer est organiquement complexé et aucun oxyde ne se forme.

différents âges (entre 500 et 5000 ans) développés sur des coulées de lave aux Açores, des ratios Feo/Fed décroissants (0.86, 0.62, 0.51 et 0.25) correspondent à une disparition progressive de la ferrihydrite au profit de la goethite et de l'hématite au fur et à mesure que le sol vieillit (**Cornell et Schwertmann, 2003**). Dans une série d'andosols formés sur basalte à Hawaï, la teneur en ferrihydrite augmente avec les précipitations moyennes annuelles. Il a été suggéré que la formation de ferrihydrite est favorisée par la vitesse élevée de libération de silice de la roche.

Gleysols
Les sols saturés d'eau de type gleysol (**Cf. p°X**) sont un autre environnement, alternativement réducteur et oxydé au niveau du battement de la nappe, où se forme un horizon appelé pseudogley (**Fig. 130**) favorable à la formation de ferrihydrite.

Podzols
Les podzols (**Fig. 132**) sont un autre groupe de sols où la ferrihydrite est identifiée (**Legros, 2007**). La podzolisation est un processus au cours duquel des oxydes de fer sont dissous par des substances humiques chélatantes. Le fer migrent alors plus bas dans le profil et reprécipitent pour former parfois un horizon B cimenté, appelé Ortstein, enrichi en fer, mais aussi en carbone, en aluminium et en silicium. Dans ces horizons, la ferrihydrite coexiste avec des complexes de fer et de matière organique. De grandes teneurs en fer (200-300 g/kg) se trouvent dans certains podzols et forment un horizon peu épais et induré (placic horizon) avec des ratios Fe_o/Fe_d (voir ci-dessous) compris entre 0.4 et 0.9, indiquant que la ferrihydrite est associée avec des oxydes de fer mieux cristallisés comme la goethite et la lépidocrocite.

Fer de tourbière[20]
De grandes quantités d'oxydes accumulés durant l'Holocène sous la forme de « fer de tourbières » à la frontière entre les horizons profonds réduits de manière permanente et les horizons oxydés de surface où la nappe fluctue de manière saisonnière (**Cornell et Schwertmann, 2003**). L'oxydation rapide de cations Fe^{2+} à proximité de la surface et en présence de matière organique et de silice dissoute, conditions qui inhibent la cristallisation, aboutit à la ferrihydrite au lieu de la goethite, bien que l'association des deux minéraux soit souvent observée.

L'oxalate d'ammonium ne dissout que les oxydes de fer mal cristallisés, dont la teneur est notée Fe_o. Des analyses minéralogiques (DRX, spectroscopie Mössbauer) ont montré que Fe_o correspond approximativement à la teneur en ferrihydrite. Le procédé de **Mehra et Jackson (1960)** permet de déterminer la teneur totale en oxydes de fer (Fe_d) d'un échantillon de sol : le trio dithionite, citrate, carbonate dissout tous les oxydes de fer. Ainsi un paramètre couramment utilisé est le ratio Fe_o/Fe_d, qui varie de 0 à 1 dans les sols (**Cornell et Schwertmann, 2003**) : une baisse du rapport Fe_o/Fe_d reflète la transformation de la ferrihydrite en oxydes mieux cristallisés. En général, au sein d'un profil, les plus hauts ratios s'observent dans l'horizon de surface, ce qui reflète l'aptitude de la matière organique à inhiber la cristallisation des oxydes de fer. Plus en profondeur, dans l'horizon minéral, le ratio Fe_o/Fe_d varie énormément. Les sols humides des régions tempérées présentent un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.2 et 0.4, reflétant l'association de goethite et de ferrihydrite, tandis que des ratios inférieurs à 0.1 prédominent dans les sols tropicaux plus anciens, qui ne contiennent que de la goethite et de l'hématite mieux cristallisées. Les sols hydromorphes, avec une dynamique des phénomènes redox plus importante, ont un ratio Fe_o/Fe_d compris entre 0.4 et 0.6, tandis que des ratios encore plus élevés (0.8 – 1.0) sont fréquemment observés dans l'horizon B des podzols où les oxydes de fer (essentiellement la ferrihydrite) se forment dans un climat froid et humide et dans des conditions acides en présence de grandes quantités de matière organique. Le ratio Fe_o/Fe_d permet aussi de caractériser la maturité d'un sol dans une chronoséquence.



Fig. 131 – Les sources ferrifères riches en fer Fe^{2+} sont une belle illustration du mécanisme de formation de la ferrihydrite dans la nature. Au contact de l'atmosphère, le fer Fe^{2+} est rapidement oxydé et précipite sous forme de dépôts rouge-brun. Photo http://en.wikipedia.org/wiki/Bog_iron.



Fig. 132 – Les podzols, du russe pod « en-dessous » et zola « cendre », présentent, juste au-dessous de la surface un horizon blanchi et appauvri en argile qui ressemble à de la cendre. Par ses horizons contrastés et de couleurs vives, il est l'un des sols les plus spectaculaire de la nature. Photo : www.fcnym.unlp.edu.ar/catedras/micromorfologia_de_suelos/spodosoles.html

[20] En anglais : *bog iron*

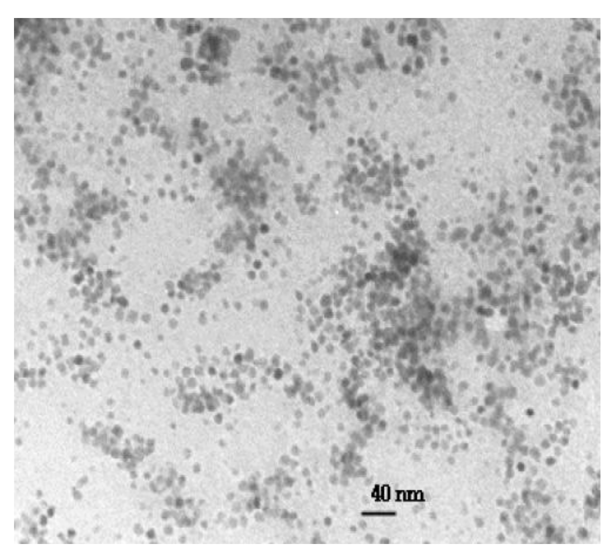


Fig. 133 – **La ferrihydrite se présente sous la forme de sphères de quelques nanomètres de diamètre. Photo : http://astro.ocis.temple.edu/~dstrongi/ferriti2.jpg.**

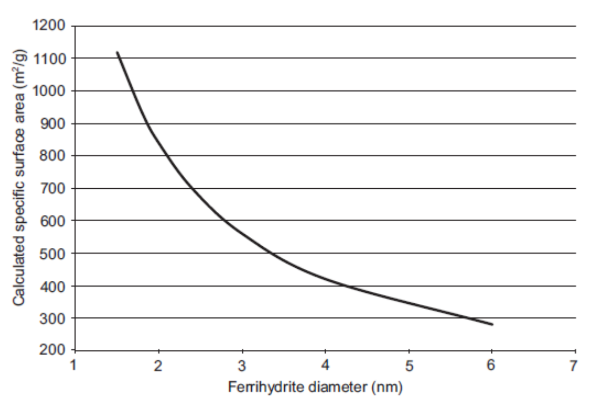


Fig. 134 – **Relation entre la taille des particules et la surface spécifique pour la ferrihydrite, calculée en supposant une forme sphérique et une densité fixe de 3.57 g/cm³. D'après Villalobos et Antelo (2011).**

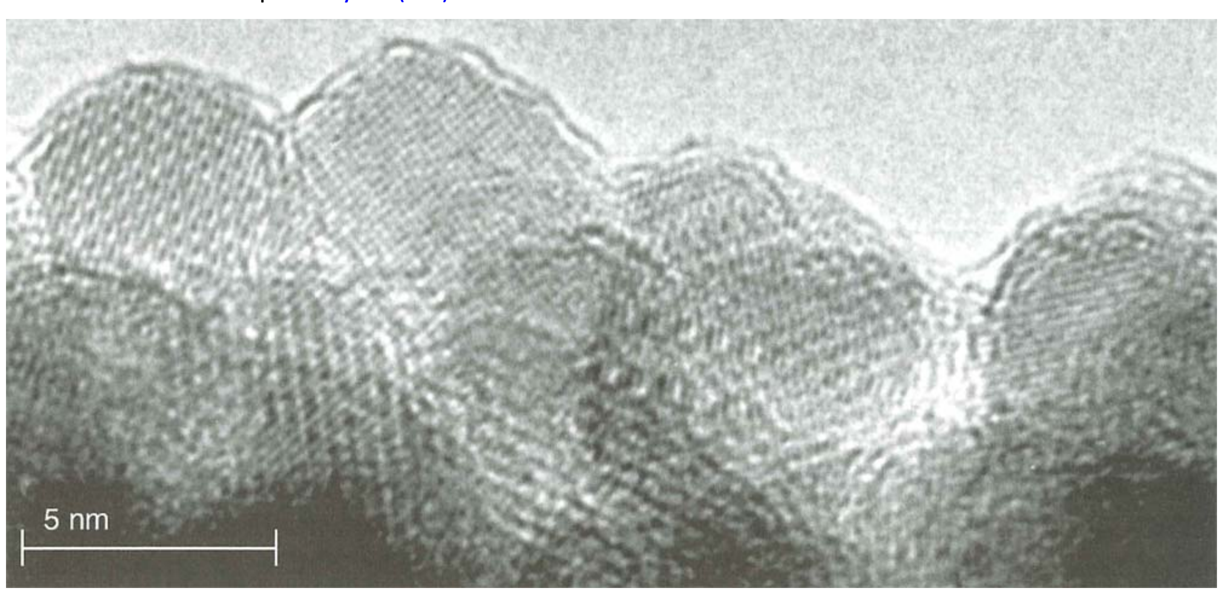
Fig. 135 – **Image MET Haute Résolution de 6-line ferrihydrite mettant en évidence sa nature cristalline. D'après Janney et al. (2000).**

Taille et morphologie des particules

La ferrihydrite, ainsi que d'autres particules cristallines de tailles nanométriques comme l'imogolite et les allophanes, a d'abord été considérée comme une substance amorphe avant qu'un ordre local à très courte distance soit mis en évidence. Elle se présente dans les sols sous la forme de particules nanométriques sphériques (Fig. 133) d'un diamètre compris entre 1,5 et 5 nm environ, et qui ne peuvent dépasser 6 nm (Villalobos et Antelo, 2011) : au-delà de cette taille elle se transforme en oxyde mieux cristallisé de type goethite. Ce sont les particules minérales les plus petites rencontrées dans les sols. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission haute résolution révèlent une structure ordonnée à l'échelle atomique pour les 6-line ferryhdrites (Fig. 135). La ferrihydrite possède une surface spécifique élevée, comprise entre 200 et 350 m^2/g lorsqu'elle est mesurée par analyse BET à l'azote, bien que Dzombak et Morel (1990) reportent des valeurs pouvant aller jusqu'à 720 m^2/g obtenues avec d'autres techniques et adsorbants. Villalobos et Antelo (211) nt calculé la surface spécifique théorique en fonction du diamètre des particules (Fig. 134). La surface spécifique augmente fortement lorsque le diamètre diminue, de l'ordre de 300 m^2/g pour les particules les plus grosses de 5-6 nm de diamètre à plus de 1100 m^2/g pour les plus petites de 1.5 nm de diamètre. En séchant, les particules forment des agrégats qui exposent une surface plus faible, ce qui explique les faibles valeurs mesurées par BET à l'azote. Si les particules sont sphériques et si l'épaisseur de la couche de surface est de 2A, ce qui correspond à peu près à la longueur d'une liaison Fe(III)-O, les atomes de surface constituent une part importante du volume des particules : 19% du volume total pour une sphère de 3 nm de diamètre, 35% pour une sphère de 1.5 nm.

Propriétés de surface

Comme pour la goethite et l'hématite, la charge variable de surface de la ferrihydrite est entièrement contrôlée par des réactions d'échanges de protons entre la solution et les groupes oxygénés de surface. Selon Villalobos et Antelo (2011), l'agrégation des nanoparticules de ferrihydrite en suspension (au-delà de pH 5) n'altère pas la réactivité des sites de surface : la structure agrégée en suspension reste suffisamment ouverte pour permettre ces réactions d'échange de protons entre la surface et la solution. De nombreuses études ont été consacrées à la détermination de la charge variable avec le pH de la ferrihydrite (Fig. 136). Il en ressort un PCN compris entre 7.9 et 8.2, avec une moyenne de 8.0. Ces résultats ont été obtenus avec des échantillons fraîchement précipités, autrement dit avec des ferrihydrites de très petites tailles. De plus récentes études, réalisées avec des échantillons parfaitement nettoyés et dont les carbonates ont été vigoureusement exclus, indiquent des PCN plus élevés (8.6 – 8.7).



Bien que la structure de la ferrihydrite fasse encore l'objet de controverses, Hiemstra et Van Riemsdijk (2009) modélisent avec succès, à l'aide d'une approche multisite (MUSIC, Hiemstra et al. 1989a), les variations de charge avec le pH en se basant sur une structure de type goethite. Dans ce cas, les nanoparticules sphériques de ferrihydrite présentent des double-chaînes d'octaèdres beaucoup plus courtes que dans un cristal allongé de goethite. Pour une particule de 1.5 à 3 nm de diamètre, le nombre maximum d'octaèdres est respectivement compris entre 5 et 10 seulement : les contributions des plans 210 et 010 de terminaison (petits côtés du cristal de goethite) sont plus importantes tandis que celles des plans 001 et 101 (parallèles à la longueur du cristal de goethite) sont plus faibles que dans le cas d'une particule en forme d'aiguille ou de bâtonnet de goethite. Comme dans le cas de la goethite, la charge de la ferrihydrite est déterminée par les réactions :

$FeOH^{-1/2} + H^+ \rightarrow FeOH_2^{+1/2}$ $K_{1,2}$ (2)
$Fe_3O^{-1/2} + H^+ \rightarrow Fe_3OH^{+1/2}$ $K_{3,1}$ (5)

Les sites dicoordinés sont inertes et neutres sur une gamme étendue de pH, comme cela a été discuté pour la goethite et l'hématite. La fig X montre la corrélation entre la modélisation de Hiemstra et Van Riemsdijk 2009 et les résultats expérimentaux de Davis (1977) et Hsi et Langmuir (1985), avec un PCN de 8.

Selon Villalobos et Antelo (2011), le PCN de la ferrihydrite est de 8.8 et les plus faibles valeurs sont dues à la présence de carbonate. Les valeurs expérimentales de la charge de la ferrihydrite obtenues par titration sont généralement données par unité de masse, la surface spécifique des particules étant difficile à déterminer. Villalobos et Antelo (2011) montrent que différentes courbes expérimentales peuvent être confondues lorsque la charge est exprimée en C/m² et que les courbes sont décalées vers un PCN de 8.8 : il est donc possible d'estimer une surface spécifique inconnue par simple titrage potentiométrique.

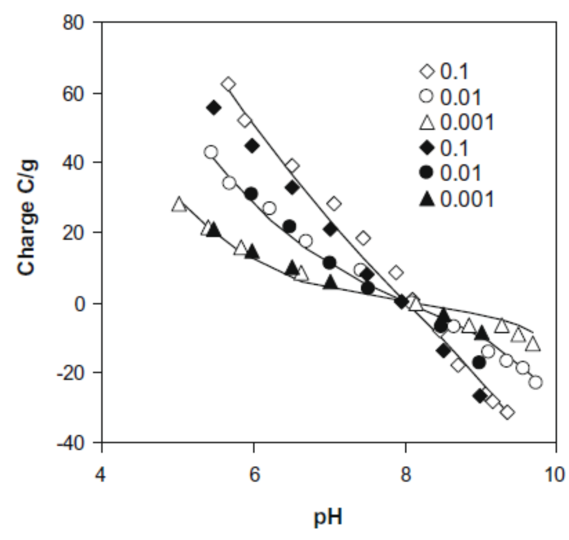


Fig. 137 – **Charge de surface de la ferrihydrite déterminée par l'approche MUSIC en se basant sur l'hypothèse d'une structure cristalline de type goethite. Les points représentent les valeurs expérimentales de Davis (1977) et Hsi et Langmuir (1985). D'après Hiemstra et Van Riemsdijk (2009).**

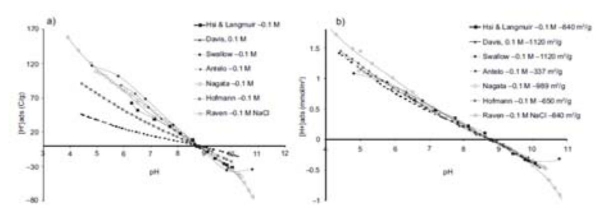


Fig. 138 – **Différentes courbes de titrage potentiométrique exprimées en C/g (à droite) sont confondues lorsqu'elles sont exprimées en C/m² (à gauche). D'après Villalobos et Antelo (2011).**

Fig. 136 – **Synthèse des valeurs de PCN de la ferrihydrite relevées dans la littérature. D'après Villalobos et Antelo (2011).**

Reference[a]	pH of point of zero net proton charge (PZNPC) reported		Conditions after synthesis and before use		Code in present work[b]	Surface area optimized in present work[b]	
	Value	Method used[c]	Aging time	Cleaning method		Specific surface area (m^2/g)	Corresponding particle diameter (nm)
(1)	8	CIP in titration curves	"short"	"Rapid" wash by dialysis	Yates	934	1.8
(2)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Davis	1120	1.5
(3)	7.9-8.1	CIP in titration curves	3 h	None reported	Swallow	1120	1.5
(4)	8.15[d]	CIP in titration curves	4 h	None reported	Hsi	840	2
(5)	8.5	CIP in titration curves	Within 10 days	None reported	Raven	840	2
(6)	8.7	IEP	unknown	Unknown	-	-	-
(7)	8.3	Stoichiometric Reaction Fe(III) + OH^-	3 weeks	None reported	-	-	-
(8)	8.7	CIP in titration curves	10 days	Dialysis, 15-h N_2 purging	Hofmann	650	2.6
(9)	8.6	CIP in titration curves	Several days	Dialysis	-	-	-
(10)	7.9	CIP in titration curves	4 h	None reported	Nagata	989	1.7
(11)	8.7	CIP in titration curves	+2 days	Dialysis after initial aging, overnight N_2 purging	Antelo	337	5

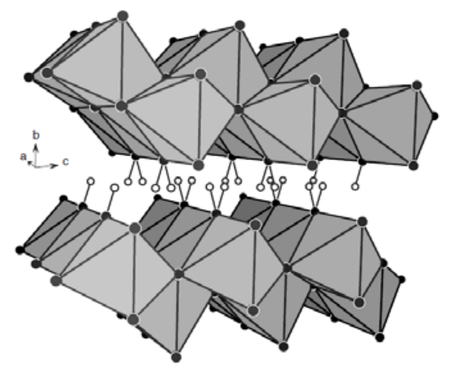
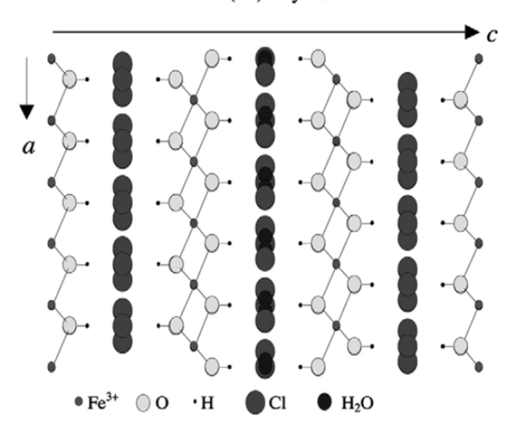
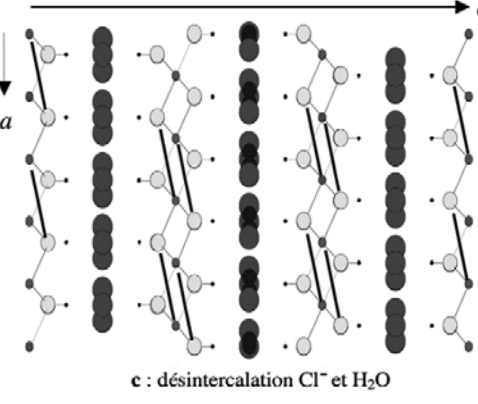


Fig. 139 – **Feuillets ondulés de lépidocrocite. Les couches d'octaèdres en quinconce sont reliés par des liaisons hydrogènes. D'après Majzlan et al. (2007).**





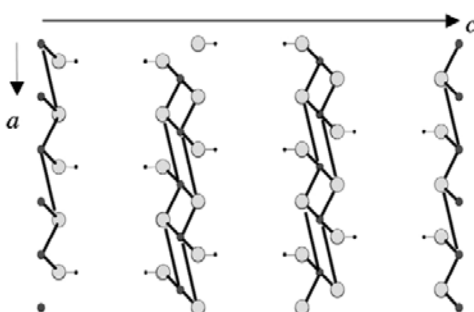


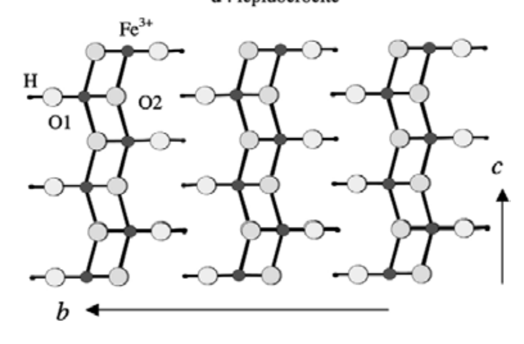
Fig. 140 – **Transformation topotactique de la Rouille Verte en lépidocrocite. (a) : feuillets de rouilles vertes avec anions chlorure en position interfoliaire (RV-Cl). (b) : départ de la moitié des hydrogènes lié à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}, suivi de la coupure d'une liaison Fe–OH. L'oxygène, ayant perdu son hydrogène, établit alors par compensation une nouvelle liaison avec un quatrième atome de fer appartenant au même feuillet. (c) : Désorption des anions Cl^- et des molécules d'eau. (d) : réarrangement des atomes, rapprochement des feuillets et formation de liaisons hydrogènes. D'après Cudennec et Lecerf (2003).**

Lépidocrocite

Du grec *lepis* = écaille et *krokoeis* = safran, la lépidocrocite prend la forme de particules planes et se reconnaît facilement dans le sol en raison de sa couleur orange vif.

Structure cristallochimique

L'oxyhydroxyde de fer FeO(OH) existe sous plusieurs variétés allotropiques, dont les plus importantes sont la goethite α-FeO(OH) et la lépidocrocite γ-FeO(OH)[21](Cornell et Schwertmann, 2003). La goethite est la phase thermodynamiquement stable : toute réaction de formation des oxyhydroxydes de fer, à l'équilibre, aboutira à la formation de goethite. Il n'est donc pas surprenant qu'elle constitue la variété la plus communément trouvée dans la nature. Néanmoins, dans certaines conditions de formation, la lépidocrocite métastable peut être obtenue. Comme les argiles, la lépidocrocite possède une structure feuilletée (Fig. 139), ce qui constitue une originalité parmi les oxydes ou oxyhydroxydes de fer, qui cristallisent généralement selon des structures tridimensionnelles. Elle partage cette originalité avec les rouilles vertes (cf. p°X fougérite), avec lesquelles elles possèdent un lien de filiation directe : selon Cudennec et Lecerf (2003) la rouille verte avec l'ion chlorure en position interfoliaire (RV-Cl) est un précurseur incontournable de la lépidocrocite. Les feuillets sont reliés par des liaisons hydrogène (pas d'ions ni de molécules d'eau entre les feuillets) et prennent la forme d'une « tôle ondulée », les octaèdres qui les composent s'organisant en quinconce pour former des couches en zigzag (Fig. 139). Chaque octaèdre de la structure est constitué d'un atome de fer Fe^{3+} entouré de 4 oxygènes O^{2-} et 2 hydroxyles OH^-. Il est relié à ses 6 voisins par 6 arêtes. L'une des caractéristiques de cette structure réside dans le fait que les oxygènes des sites hydroxyles possèdent un environnement particulier, constitué de seulement deux atomes de fer et d'un atome d'hydrogène. Cet environnement, peu stable comparé à celui de l'oxygène dans la goethite (trois Fe et un hydrogène ou une liaison H forte) est vraisemblablement responsable de la métastabilité de la lépidocrocite. L'obtention de la lépidocrocite de structure feuilletée, rare pour ce type de composé, à partir de la rouille verte, elle-même possédant une structure feuilletée, ne peut s'expliquer selon Cudennec et Lecerf (2003) que par une transformation topotactique[22] (Fig. 140); sinon, la goethite plus stable devrait être obtenue directement par reconstruction.



[21] Il existe deux autres variétés citées dans la littérature : la feroxyhite δ-FeO(OH), dont la structure fait l'objet d'une controverse et l'akaganéite β-FeO(OH), qui n'est pas strictement un oxyhydroxyde mais un oxyhydroxychlorure.

[22] En général lors d'une réaction chimique, il y a destruction du composé initial, puis reconstruction, à partir des éléments simples obtenus, du composé final. C'est le cas des réactions se produisant en milieu aqueux mettant en jeu la réaction de dissolution de la phase initiale suivie de la réaction de précipitation de la nouvelle phase. Lorsque les structures cristallines des deux composés présentent une similitude, le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable. Les déplacements des atomes sont faibles et ne requièrent pas une énergie considérable. Dans ce cas, la transformation peut avoir lieu dans l'état solide à basses températures (chimie douce). Il existe alors des relations simples entre les axes cristallographiques des deux structures. Une telle transformation est dite topotactique.

Occurrence dans la nature

En raison de sa nature métastable, la lépidocrocite est beaucoup moins répandue dans les sols que la goethite et l'hématite, bien qu'elle ne soit pas rare (Cornell et Schwertmann, 2003). Elle a été identifiée sous des climats très différents dans de nombreux sols à travers le monde. Des conditions alternativement réductrices et oxydantes selon les saisons sont particulièrement propices à sa formation. L'absence d'oxygène durant la saison humide (anaérobie) mène à la dissolution des minéraux contenant du fer et à la libération de cations Fe^{2+} qui migrent dans les zones oxygénées du sol et précipitent sous forme de lépidocrocite, formant des tâches, des bandes ou des concrétions de redistribution du fer (Fig. 141). Des horizons bicolores, appelés pseudogley, apparaissent au niveau du battement de la nappe. Si la lépidocrocite prédomine dans ces zones, elle peut être reconnue à sa couleur orange caractéristique. La présence d'aluminium et de carbonate empêche la formation de lépidocrocite. Ainsi par exemple, dans un acrisol de l'île de Bornéo (Indonésie), la concentration de lépidocrocite est inversement proportionnelle à la teneur en aluminium échangeable. Elle est absente des sols calcaires. Dans les sols non calcaire, la lépidocrocite est souvent associée à la goethite, car la lépidocrocite est métastable et se transforme en goethite. En laboratoire, cette réaction implique un passage en solution. Dans un sol Australien rédoxymorphe, les cristaux de lépidocrocite montrent des figures de dissolution et de petits cristaux aciculaires de goethite les accompagnent, ce qui semble indiquer que les mêmes mécanismes de dissolution-précipitation se produisent dans les sols.



Fig. 141 – Tâches rouilles et matrice grise caractéristiques de l'alternance des phénomènes d'oxydo-réduction à l'origine de la formation des pseudo-gleys. La couleur orange caractérise la lépidocrocite. D'après Legros (2007).

Taille et morphologie des particules

Les cristaux de lépidocrocite sont généralement des particules planes et allongées, prenant la forme de lattes (Fig. 142). Les cristaux obtenus par synthèse en laboratoire sont allongés selon la direction *a* et sont terminés par des faces 101. La face prédominante est 010 (Fig. 146). La lépidocrocite se forme par oxydations de cations Fe^{2+} en solution. La forme et la taille des cristaux obtenus dépendent des conditions dans lesquelles l'oxydation se produit (Cornell et Schwertmann, 2003). Si la cristallisation (l'oxydation) est lente ou si la température est élevée, des cristaux simples et bien développés en forme de latte apparaissent. Les particules ont alors une longueur comprise entre 0.5 et 1.0 μm, une largeur entre 0.1 et 0.2 μm et une épaisseur inférieure à 0.1 μm. Si la vitesse de précipitation est plus rapide, les cristaux sont plus fins et multidomaines (Fig. 143), chaque domaine présentant une épaisseur d'environ 10-20 nm. Une oxydation très rapide à bas pH ou la présence de substances inhibant la cristallisation (silicates dissous, molécules organiques, aluminium dissous), des sphérules en forme de « hérisson » apparaissent (Fig. 144).

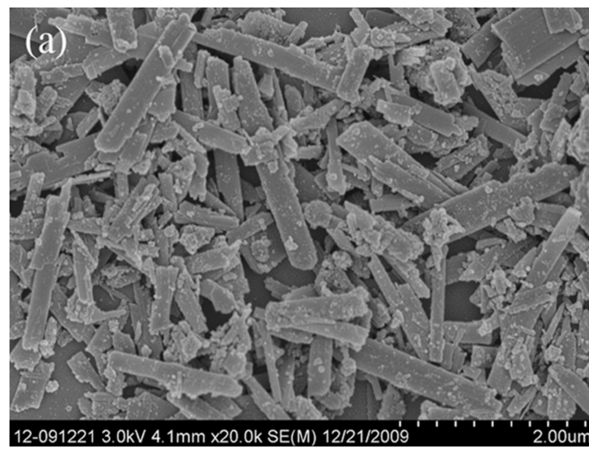


Fig. 142 – Cristaux de lépidocrocite obtenus par vieillissement de ferrihydrite. D'après Liu et al. (2010).

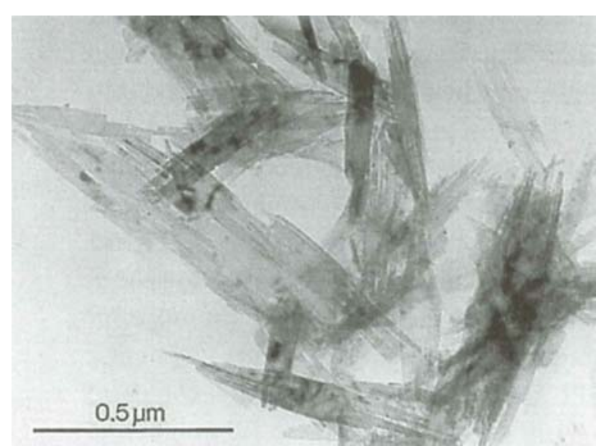


Fig. 143 – Cristaux multidomaines de lépidocrocites obtenus par oxydation de solution de $FeCl_2$ à pH 7-7.5 et température ambiante. D'après Schwertmann et Taylor (1972).

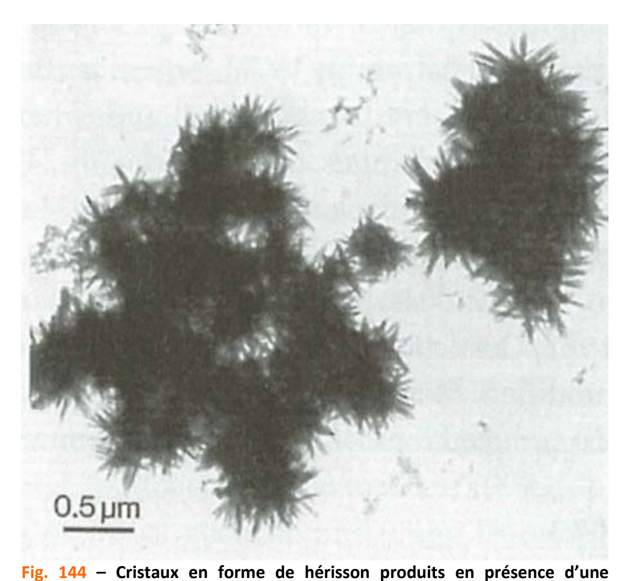


Fig. 144 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Gionvanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

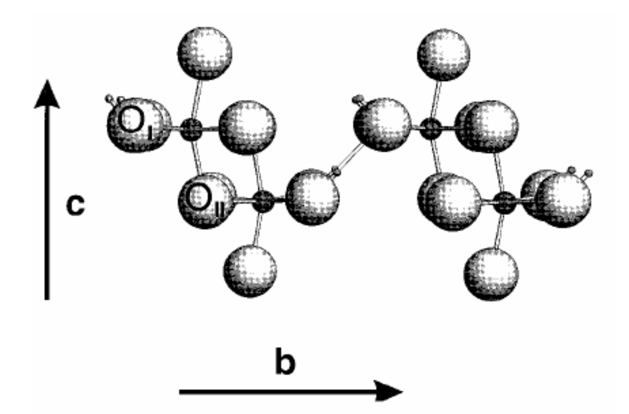


Fig. 145 – Les oxygènes O_I sont entourés de 2 atomes de fer et 1 proton tandis que les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer. D'après Venema et al. (1998).

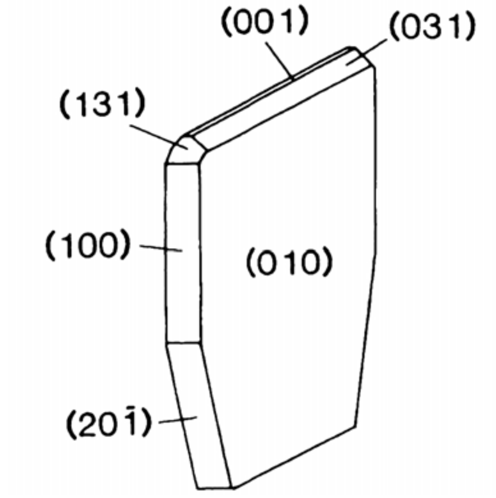


Fig. 146 – Cristaux en forme de hérisson produits en présence d'une molécule inhibant la croissance cristalline (méthénamine). D'après R. Gionvanoli dans Cornell et Schwertmann (2003).

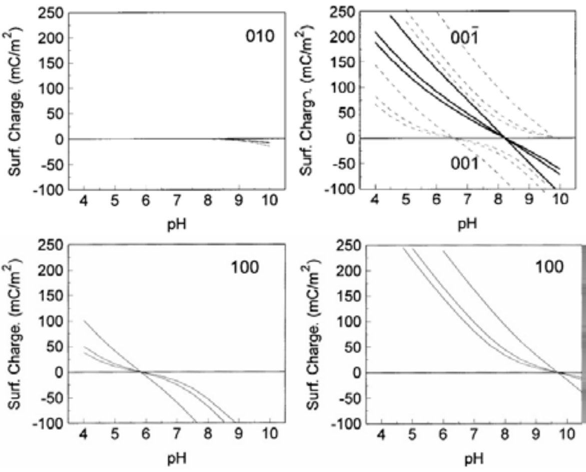


Fig. 147 – En haut à gauche : charge de surface de la face [010] de la lépidrocrocite calculée par approche MUSIC (cette face est inerte sauf à pH basique). En haut à droite : Charges de surface de la face [001] et [00□1] (en pointillés) et résultante des deux (lignes continues). En bas à gauche : Charge de surface de la face [100] calculée avec liaisons hydrogène. En bas à droite : sans liaison hydrogène. D'après Venema et al. (1998).

Propriétés de surface

Les valeurs du Point de Charge Nulle reportées dans la littérature pour différentes lépidocrocite sont comprises entre 7 et 8 environ, soit légèrement plus bas que la goethite et l'hématite : PCN = 7.2 (**Davies et Morgan, 1989**), PCN = 7.3 (**Zhang et al., 1992**), PCN = 7.7 (**Peacock et Sherman, 2004**), PCN = 8.0 (**Venema et al., 1998 ; Madrid and Diazbarrientos, 1988**).

Au sein du cristal de lépidocrocite, 2 types d'oxygènes différents, notés O_I et O_{II}, peuvent être distingués (**Fig. 145**). Les oxygènes de type O_I se situent au sommet des ondulations vers l'extérieur du feuillet en zigzag, tandis que les oxygènes de type O_{II} sont positionnés dans les creux, vers l'intérieur. Les O_{II} sont entourés de 4 atomes de fer tandis que les O_I sont entourés de 2 atomes de fer et un proton.

La face cristalline principale de la lépidocrocite (**Fig. 146**) est le plan [010] parallèle aux feuillets ondulés. Leur composition de surface est simple, puisqu'elle est uniquement constituée de groupes dicoordinés de type O_I (les oxygènes de type O_{II} légèrement en retrait par rapport à la surface sont quadricoordinés et ne peuvent pas participer à des réactions d'échange de protons). Comme cela a été mentionné précédemment pour la goethite et l'hématite, l'approche multisite de Hiemstra prévoit que ces groupes dicoordinés sont neutres ($Fe_2O_IH^0$) sur une gamme étendue de pH : **Venema et al. (1998)** calculent que la face [010] est inerte, et qu'elle devient légèrement négative seulement pour des pH élevés (**Fig. 147 en haut à gauche**).

Sur les bords des plaquettes allongées de lépidocrocite, la face [001] (le long côté des lattes) est la face dominante, suivi par la face [100] (le petit côté des lattes). Le plan [001] est normal à la direction c sur la **Fig. 145**, tandis que le plan [100] est normal à la direction a sur la **Fig. 145**. Le plan [001] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- dicoordinés de type O_I (Fe_2O_I)
- tricoordinés de type O_{II} (Fe_3O_{II})

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches rouges sur la **Fig. 148**, est 1/1/1.

La face [100] présente 3 groupes de surface :

- monocoordinés de type O_I (Fe_1O_I)
- monocoordinés de type O_{II} (Fe_1O_{II})
- tricoordinés de type O_{II} ($Fe3O_{II}$)

Le ratio de ces trois groupes, désignés par les flèches vertes sur la **Fig. 148**, est 2/1/1.

Au sein du cristal de lépidocrocite, les octaèdres sont asymétriques dans la direction b, de sorte que les longueurs de liaisons Fe-O_{II} pour la face [001] sont différentes pour les 2 faces situées de par et d'autre du cristal. Il est donc nécessaire de différencier ces deux faces [001] en les notant [001], pour des liaisons courtes de 1.913 A, et [001□], pour des liaisons longues de 2.020 A (**Fig. 149**). Ces deux faces sont présentes en proportion égale, de sorte que la charge de ces deux faces est la résultante des deux. La charge calculée par **Venema et al. (1998)** pour ces deux faces est représentée sur la **Fig. 147 (en haut à droite)** : le PCN pour cette face est légèrement supérieur à 8.

Pour la face [100], deux calculs sont possibles selon que l'on considère que la liaison hydrogène entre les feuillets persiste ou non sur les bords : la charge calculée par **Venema et al. (1998)** avec et sans liaisons hydrogène est représentée sur les **Fig. 147 (en bas à gauche)** et **Fig. 147 (en bas à droite)**. Pour cette face, les auteurs trouvent un PCN légèrement inférieur à 6 si les liaisons hydrogènes persistent et légèrement supérieur à 9.5 si elles ne persistent pas.

La détermination expérimentale de la charge de surface par titrage potentiométrique (Venema et al., 1998) donne un PCN de 8 et une charge aussi élevée que celle de la goethite. Ceci est particulièrement étonnant dans la mesure où les grandes faces [010], supposées inertes, devraient peu contribuer à la charge. Pour épouser ces valeurs expérimentales, Venema et al. (1998) calculent la charge globale du cristal de lépidocrocite en fixant 40% de faces [010], 50% de faces [001] et [001], et 10% de face [100]. Pour cette dernière face, les liaisons hydrogène sont supposées persister. La charge calculée est alors en bonne adéquation avec les valeurs expérimentales.

Selon Manceau et al. (2000), les faces [010] représentent 70% de la surface du cristal pour des particules plates. Ces faces ne sont donc pas inertes et contribuent au développement de la charge de surface. Cette réactivité provient sans doute d'une imperfection de la surface et de la présence de groupes mono- et tricoordinés réactifs. Selon Hiemstra et van Riemsdijk (2007), la constante de deuxième protonation est log K_{H2} = 9.7 pour ces sites monocoordinés et la constante de première protonation est log K_{H1} = 5.3 pour les sites tricoordinés : le PCN de la face [010] est alors de 7.5 si les groupes mono- et tricoordinés sont présents en même proportion.

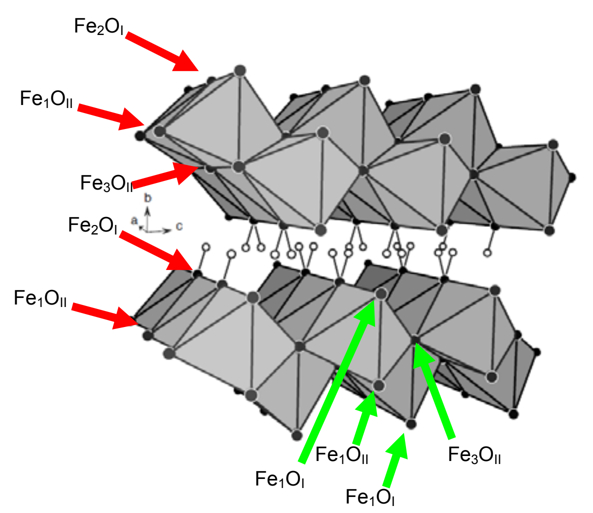


Fig. 148 – Flèches rouges : groupes de surface sur le plan [001]. Flèches vertes : groupes de surface sur le plan [100]. Adapté de Majzlan et al. (2007).

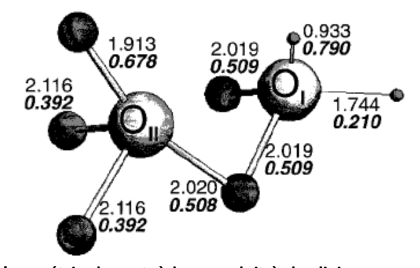


Fig. 149 – L'asymétrie des octaèdres conduit à des liaisons oxygène-fer de différente longueur sur les deux faces [001] : les liaisons courtes mesurent 1.913 A tandis que les liaisons longues mesurent 2.020. Cela conduit à une réactivité de surface différente sur ces deux faces. D'après Venema et al. (1998).

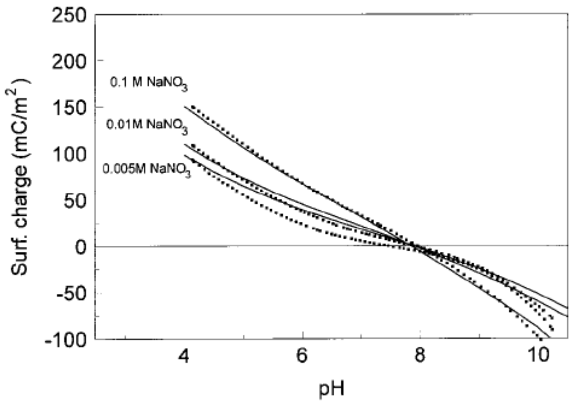


Fig. 150 – Charge de surface de la lépidocrocite déterminée par titrage potentiométrique (pointillés) et calculée (lignes continues). D'après Venema et al. (1998).

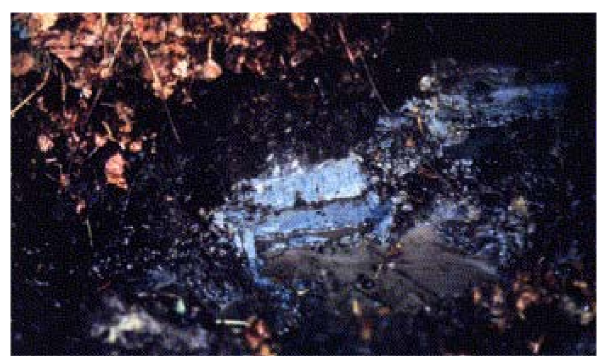


Fig. 151 – Sol hydromorphe du site de Fougères (Bretagne, France). La couleur bleue marque la présence de fougérite. D'après Venema et al. (1998).

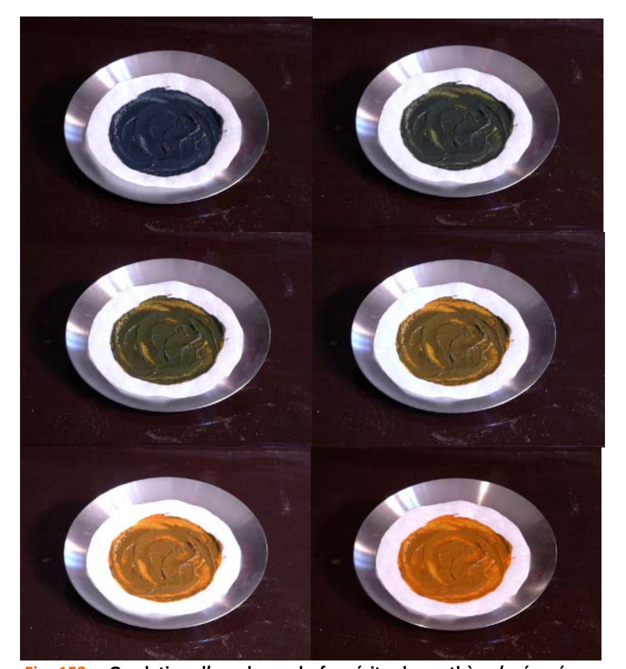


Fig. 152 – Oxydation d'une boue de fougérite de synthèse (préparée par ajout de NaOH à une solution de sulfate de fer II). La boue, initialement bleue foncée, change progressivement de couleur au fur et à mesure de son oxydation au contact de l'air. La couleur orange vif obtenue est caractéristique de la lépidocrocite.

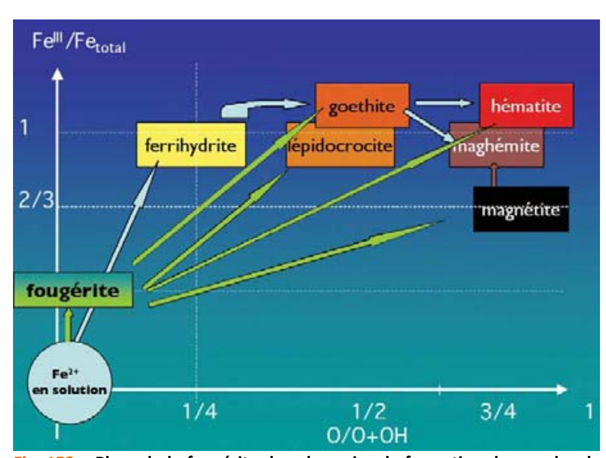


Fig. 153 – Place de la fougérite dans les voies de formation des oxydes de fer. Elle peut se transformer par oxydation pour donner les différents oxydes ferriques et joue donc le rôle de "plaque tournante" dans les voies de réaction du fer. D'après Trolard et Bourrié (2005).

Fougérite

La fougérite a été mise en évidence récemment dans un horizon de sol de la forêt de Fougères, auquel il confère une extraordinaire teinte bleue (Fig. 151). Bien que l'hypothèse de son existence ait été exprimée depuis longtemps, l'observation in situ de ce minéral ne date que de 1996 (Trolard et al., 1996)en raison de sa faible teneur dans le sol (teneur en Fe_2O_3 de seulement 4% environ) mais surtout de sa labilité (Fig. 152) : dès que le sol est exposé à l'air, la fougérite s'oxyde et se transforme en lépidocrocite de teinte orange vif (safran). La fougérite est reconnue depuis 2006 comme un nouvel oxyde de fer (Trolard, 2006), présent dans les sols saturés d'eau. Il appartient au groupe des rouilles vertes et possède des propriétés très différentes de celles des autres oxydes de fer. Les expériences de laboratoire et les observations de terrain suggèrent que la fougérite pourraient être un précurseur important de nombreux oxydes ferriques dans de multiples environnements : minéral labile extrêmement sensible aux variations des conditions d'oxydo-réduction du milieu, la fougérite est un intermédiaire réactionnel entre le fer ferreux de la solution et les oxydes ferriques. La Fig. 153 résume les différents chemins réactionnels impliquant les rouilles vertes entre l'ion Fe^{2+} en solution et les oxydes ferriques.

Structure cristallochimique

La fougérite est un minéral naturel de la famille des rouilles vertes, qui sont des composés de couleur bleu-vert produits lors de la corrosion de l'acier (Stampfl, 1969 ; Abdelmoula et al., 1996). Les rouilles vertes sont des *hydroxydes lamellaires*, parfois qualifiés d'*argile anionique*. Comme les argiles, elles possèdent une structure feuilletée (Fig. 154). Cependant, leur charge de surface est positive. L'origine de cette charge est liée à des substitutions de cations Fe^{2+} par des cations Fe^{3+} dans des feuillets de type brucite[23] (couche octaédrique). L'excès de charges positives attire des anions entre les feuillets. Pour la fougérite, la nature de l'anion interfoliaire reste une question ouverte. Il existe sans doute des fougérites-CO_3, des fougérites-SO_4, des fougérites-OH ou des fougérites-Cl de la même manière qu'il existe des montmorillonites-Ca ou des montmorillonites-Na. Les rouilles vertes sont composées de feuillets hydroxydes du type de la brucite $Mg(OH)_2$ mais composés de fer Fe^{2+} et de fer Fe^{3+} à la place du magnésium Mg^{2+}. Chaque feuillet est composé d'une seule couche octaédrique. La formule structurale serait idéalement (Feder, 2001) :

$$[Fe^{2+}_{1-x} Fe^{3+}_{x} (OH)_2]^{x+} [(x/n)A^{n-}, mH_2O]^{x-}$$

x est le ratio Fe^{3+}/Fe_{tot} et A^{n-} l'anion interfoliaire. Au sein des rouilles vertes de synthèse, on peut différencier les rouilles vertes de type I et les rouilles vertes de type II, qui se différencient par l'épaisseur de l'espace interfeuillet. Les premières incorporent des anions planaires tels que Cl^- ou CO_3^{2-}. Les secondes incorporent des anions tri-dimensionnels tels que SO_4^{2-}. Aujourd'hui, seules les rouilles vertes de synthèse sont bien connues et identifiées. Les études les plus récentes des rouilles vertes naturelles montrent que du magnésium Mg^{2+} peut également être présent dans la structure par substitution du fer Fe^{2+} : les rayons ioniques de Fe^{2+} (0,072nm) et de Mg^{2+} (0,078nm) sont très proches et le magnésium est un élément très courant dans les sols. Ainsi, on obtiendrait la formule chimique suivante :

$$[Fe^{2+}_{1-x} Mg^{2+}_{y} Fe^{3+}_{x} (OH)_{2+2y}]^{x+} [(x/n)A^{n-}, mH_2O]^{x-}$$

Selon Génin et al. (2005 ; 2006), la fougérite est une rouille verte de type I dont l'anion interfoliaire est CO_3^{2-}. Si les rouilles vertes de type I de laboratoire ont une stoechiométrie bien définie (deux Fe^{2+} pour un Fe^{3+}), ce n'est pas le cas pour la fougérite, dont le rapport $x=fe^{3+}/Fe_{tot}$ varie de 1/3 à 2/3. Le ratio x = 1/3 correspond à celui des rouilles vertes de type I de laboratoire. Les ratios supérieurs correspondent à une oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} supplémentaires qui

[23] Couche octaédrique où tous les sites sont remplis par des cations divalents Mg^{2+}

s'accompagne de la déprotonation de sites hydroxyles de surface afin de compenser l'excès de charge positive : l'excès de charge positive et le nombre d'anion compensateur reste donc fixe malgré la variation de Fe^{3+}. La formule structurale proposée est la suivante :

$$[Fe^{2+}_{6(1-x)} Fe^{3+}_{6x} O_{12}H_{2(7-3x)}]^{2+} [CO_3^{2-}, mH_2O]^{2-}$$

Occurrence dans la nature

Des sols de couleur bleue ou verdâtre uniforme dans les zones humides ont été décrits pour la première fois par un pédologue russe, Vyssotskii dès 1905 (**Trolard, 2006 ; Vysotskii, 1905**), qui observa que la couleur virait à l'ocre lorsqu'ils étaient exposés à l'air (**Fig. 152**). Sachant que les sels ferreux sont bleu-vert et les sels ferriques rougeâtres, Vyssotskii émit l'hypothèse qu'une partie du fer y était présente à l'état ferreux, et nomma ce minéral hypothétique « gley », qui veut dire masse boueuse en russe. Il en décrivit la nature chimique par analogie avec des constituants de synthèse car il ne disposait d'aucun moyen de reconnaissance cristallographique[24]. Puis, plus généralement, ce changement de couleur fut utilisé comme indicateur des sols anoxiques et inondés, appelés gleysols (**Legros, 2007**). Il est aujourd'hui un critère universel de reconnaissance dans la cartographie et la classification des sols. La fougérite est responsable de cette couleur bleue et sa transformation en oxyde ferrique au contact de l'air provoque ce changement de couleur. Les gleysols sont souvent surmontés d'un horizon de surface présentant des tâches rouilles, appelé pseudogley ou horizon rédoximorphe, au niveau du battement de la nappe (**Fig. 155**). Des conditions alternativement oxydantes et réductrices conduisent à des phénomènes de redistribution du fer.

La fougérite se trouve généralement dans les sols humides, qualifiés de sols hydromorphes. Comme leur nom l'indique, les propriétés de ces sols sont liées à l'eau, plus exactement au déficit en oxygène provoqué par un excès d'eau (**Legros, 2007**). Ces sols sont présents partout dans le monde, en particulier dans les zones basses où l'eau s'accumule. Ils couvrent plus de 700 millions d'hectares au total. Le manque d'oxygène lié à l'excès d'eau est lié à deux facteurs. D'une part la diffusion de l'oxygène dans l'eau est environ 10 000 fois plus lente que dans le milieu gazeux correspondant aux pores d'un sol sec. D'autre part la solubilité de l'oxygène dans l'eau est limitée. A quelques fractions de millimètres sous la surface d'une eau calme, il y a très peu d'oxygène en général car les microorganismes consomment ce gaz aussi vite qu'il diffuse. Heureusement, la pluie qui traverse l'atmosphère est oxygénée. L'humidification du sol qu'elle provoque n'est donc pas synonyme d'anoxie immédiate.

Les origines de ces sols sont diverses : ils existent dans des contextes topographies variés (fond de vallée, rupture de pente, hétérogénéité pédologique) et dans des zones climatiques diverses (tempérées, méditerranéennes, tropicales, etc.). Voici les principales causes de l'excès d'eau :

- Dans les dépressions, qui collectent les eaux de pluie, les sols sont hydromorphes si le climat est suffisamment humide et si le drainage naturel est déficient.
- Une surface plane peut présenter un excès d'eau si la texture du sol est fine et argileuse, en raison de mauvaises capacités de drainage. En France, beaucoup de sols des hautes terrasses fluviatiles sont concernés : Loire, Allier, Rhône, Garonne… En hiver ces sols présentent une nappe « perchée » au-dessus des horizons argileux.
- Les alluvions situés à peine au-dessus des cours d'eau (à toutes les échelles, des petits ruisseaux de Bretagne jusqu'aux bassins de l'Amazonie) présentent une nappe permanente proche de la surface.

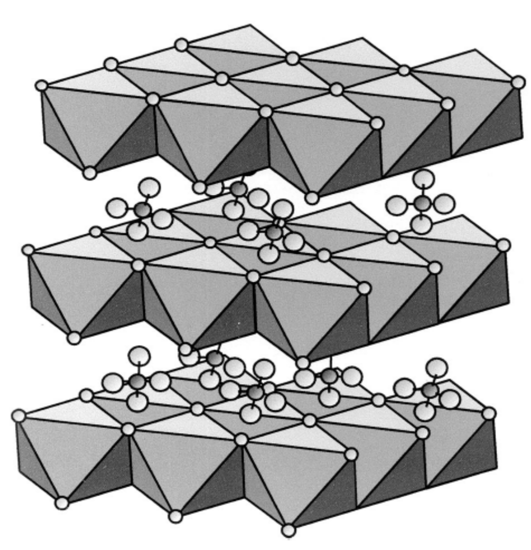


Fig. 154 – Les rouilles vertes sont des argiles anioniques composées de feuillets de type brucite, dont les octaèdres sont remplis par des cations Fe^{2+}. Des substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} créent une charge permanente positive, équilibrée par des anions hydratés en position interfoliaire. D'après Randall et al. (2011).



Fig. 155 – Gleysol. La couleur gris-bleu est liée à la présence de fougérite. Les tâches rouilles dans l'horizon supérieur sont liées à l'oxydation de la fougérite en lépidocrocite au niveau du battement de la nappe. D'après Génin et al. (2005).

[24] la diffraction des rayons X date de 1918

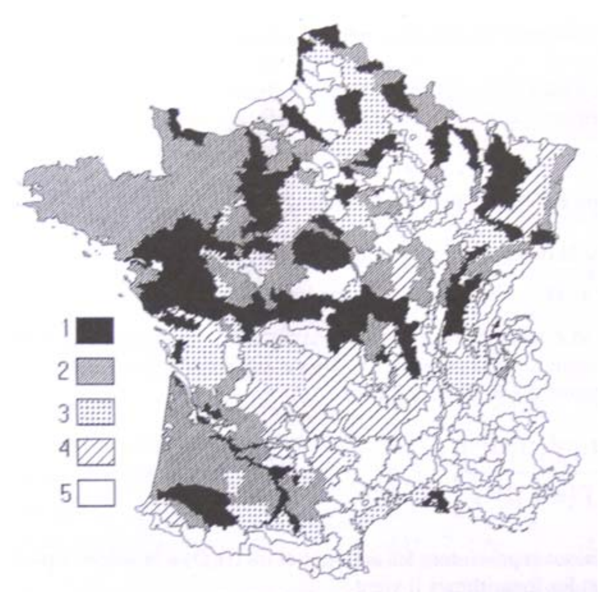


Fig. 156 – Carte des sols hydromorphes en France. 1 = plus de 50% de sols hydromorphes. 2 = de 20 à 50% de sols hydromorphes. 3 = moins de 20% de sols hydromorphes mais en zones de plus de 5000 ha. 4 = moins de 20% en zones ponctuelles. 5 = moins de 20% de sols hydromorphes. D'après Lagacherie (1989).



Fig. 157 – Bioréduction de lépidocrocite, oxyde de fer ferrique de couleur orange (à gauche), en rouilles vertes (à droite) par les bactéries Shewanella putrefaciens. D'après Jorand et Ruby (2006).

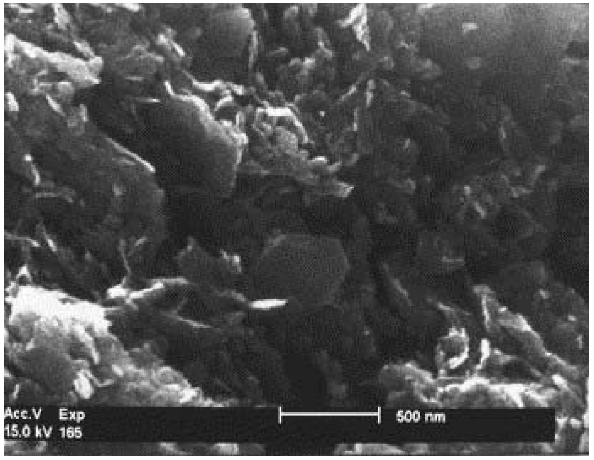


Fig. 158 – La fougérite, observée par microscopie électronique à balayage, montre une structure en plaquettes hexagonales de l'ordre de 500 nm. D'après Trolard (2006).

- En climat froid, l'hydromorphie peut naître d'un excès de pluviométrie par rapport à l'évapotranspiration, au moins si la surface est plane et le substrat peu perméable.
- Dans beaucoup de pays du monde et sur des surfaces considérables, les rizières sont installées sur des sols artificiellement inondés.

La Fig. 156 localise les sols hydromorphes en France.

La fougérite doit son existence dans le sol à la présence de bactéries dites « bactéries dissimilatives ferroréductrice » (**Génin et al., 2005**). En l'absence d'oxygène, celles-ci utilisent directement les oxydes de fer ferrique comme accepteur terminal d'électrons pour leur respiration (Shewanella et Geobacter). Les réactions d'oxydoréduction sont fondamentales dans la nature parce qu'elles sont la source d'énergie de tous les êtres vivants, qu'ils soient autotrophes ou hétérotrophes. L'engorgement des sols favorise la consommation de l'oxygène dissous par les microorganismes aérobies. Lorsque cet oxygène est épuisé, les bactéries anaérobies facultatives puis anaérobies strictes se mobilisent et réduisent successivement les nitrates, le manganèse, le fer et les sulfates. Une fois que les nitrates ont disparu, l'élément le plus important devient le fer, le manganèse étant relativement peu abondant. La fougérite est donc particulièrement impliquée dans les processus d'oxydoréduction qui se développent dans les sols hydromorphes. La bioréduction de lépidocrocites γ-FeOOH (Fig. 157) a été étudiée par **Ona-Nguema et al. (2002)** à l'aide de cultures de Shewanella putrefaciens, bactéries qui transforment l'oxyhydroxyde de fer ferrrique en rouille verte de type hydroxycarbonate de fer II - fer III, proche de la fougérite. En parallèle de la reconnaissance de la fougérite, des communautés bactériennes ferriréductrices ont été mises en évidence dans ces mêmes sols de Fougères.

Taille et morphologie des particules

Dans la forêt de Fougères, la fougérite se présente sous la forme de particules planes et hexagonales d'une taille inférieure à 500 nm (Fig. 158). Cette morphologie est la même que celle des particules synthétisées en laboratoire (Fig. 159), l'ordre de grandeur étant à peu près équivalent (0.5 – 1.0 µm).

Propriétés de surfaces et phénomènes d'oxydo-réduction

La fougérite fait partie du sous-groupe des rouilles vertes qui lui-même appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Les HDL présentent des propriétés physico-chimiques uniques, étonnamment proches de celles des argiles (**Forano, 2004**). Leur structure feuilletée, leurs compositions chimiques variées liées à la diversité des substitutions isomorphes de cations métalliques dans la couche octaédrique, la variabilité de la densité de charge du feuillet, leurs propriétés d'échange ionique, la grande réactivité de leurs espaces interfoliaires, leurs propriétés de gonflement dans l'eau, leurs propriétés colloïdales et rhéologiques font d'elles une famille de minéraux qui peut recevoir la dénomination « argile », ou plus précisément, au vu de leurs propriétés d'échange d'anions, « argile anionique ». En raison de leur structure feuilletée ouverte, les HDL sont utilisés comme de véritables nanoréacteurs pour des applications thérapeutiques et environnementales (**Hansen, 2004**). Par exemple, lors de l'échange de l'anion interfoliaire par un anion nitrate NO_3^-, ce dernier est réduit en cation ammonium NH_4^+, le feuillet d'oxyhydroxyde de fer II - fer III étant simultanément oxydé en magnétite/maghémite, goethite ou ferrihydrite. Cette réaction est étudiée pour son importance dans la dépollution des sols par les nitrates. De la même manière que les argiles, porteuses d'une charge négative permanente, ont une plus grande affinité pour les cations multivalents que pour les cations monovalents, l'échange d'anions monovalents par des anions multivalents est nettement favorisé pour les HDL. Par exemple, la rouille verte qui possède l'anion Cl^- en position interfoliaire réduit les nitrates beaucoup plus rapidement que les rouilles vertes CO_3^{2-} et SO_4^{2-} (Fig. 160). La plus grande réactivité des premières est attribuée à un échange plus

rapide de l'anion interfoliaire par les nitrates, ce qui augmente le nombre de sites réactifs accessibles.

Les propriétés de surfaces des rouilles vertes sont donc étroitement liées à leurs propriétés d'oxydo-réduction. L'originalité des rouilles vertes au sein de la famille des argiles anioniques tient au fait qu'il existe des transformations en phase solide et pas seulement des réactions chimiques en solution (**Feder, 2001**) : les rouilles vertes sont très réactives car l'atome de fer peut être oxydé ou réduit dans sa structure, au sein de son site octaédrique. Les minéraux appartenant à ce groupe sont donc susceptibles d'évoluer, de se transformer en fonction des conditions du milieu dans lequel ils se trouvent à un instant donné. Ainsi, quelle que soit la composition chimique initiale acquise au cours de sa précipitation, le fer Fe^{2+} présent dans la couche octaédrique pourra par la suite s'oxyder en Fe^{3+} ou inversement le fer Fe^{3+} pourra se réduire en Fe^{2+} en fonction des conditions qui règnent dans le sol. On pourrait s'attendre donc à ce que la charge positive du feuillet varie avec le ratio x = $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$, qui lui-même varie avec les conditions d'oxydo-réduction du milieu. Cependant, il vient d'être établi que les rouilles vertes synthétiques dans lesquelles le rapport x est supérieur à 1/3 sont des oxyhydroxydes plutôt que des hydroxydes sensu stricto (**Génin et al., 2005**). En effet, l'excès de Fe^{3+} par rapport à cette valeur est compensé par une déprotonation partielle des anions hydroxyles constituant l'armature de la couche brucitique dans ces HDL. Cela signifie que la densité de charges positives reste fixe, indépendamment du nombre de substitutions de Fe^{2+} par Fe^{3+} au sein de la couche octaédrique : le feuillet porte ainsi 2 charges positives pour 6 octaèdres.

De la même manière que les rouilles vertes sont des composés très réactifs dans les conditions de laboratoire, la fougérite est un minéral très réactif qui se forme, se dissout et évolue dans les sols. La fougérite est formée à partir de solutions sursaturées par coprécipitation de Fe^{3+} avec Fe^{2+} et Mg^{2+}. La formule structurale initiale obtenue peut varier avec les conditions d'oxydo-réduction (pH et potentiel d'oxydo-réduction pe), dont les variations dans les sols hydromorphes se font à la fois sur de longues périodes et de courtes durées. Dans le sol, le ratio $x=Fe^{3+}/Fe_{tot}$ change à la fois dans l'espace et dans le temps. Sur le site de Fougères, des variations de x au sein du profil ont été observées avec la profondeur (**Abdelmoula et al., 1998**) : 0.44 à 20 cm, 0.40 à 40 cm, 0.36 à 60 cm, et de la lépidocrocite a été observée près de la surface. Dans les horizons les plus proches de la surface, qui présentent des couleurs ocres caractéristiques de conditions oxydantes, le ratio x de la fougérite est environ de 2/3 (**Feder et al., 2005**). Dans les horizons plus profonds qui présentent des couleurs bleu-vert liées aux conditions réductrices, le ratio x est de seulement 1/3. Au niveau de points fixes du profil, des transformations minéralogiques rapides ont été mises en évidence à des périodes différentes. Les variations temporelles rapides de x sont corrélées aux fluctuations de la nappe, qui entraîne des conditions alternativement aérobies et anaérobies. Ainsi, des transformations minéralogiques rapides et réversibles des oxydes de fer existent dans ces sols : les phénomènes géochimiques rapides dans les sols ne sont pas réduits aux échanges ioniques ou à la précipitation et à la dissolution de sels solubles, comme cela est habituellement admis.

Au contact de l'air, la fougérite se transforment en lépidocrocite, oxyhydroxyde de fer connu comme produit final d'oxydation des rouilles vertes (**Schwertmann et Fechter, 1994**). Dans le sol, sur le site de Fougères, selon **Feder et al. (2005)**, les transformations minéralogiques suivantes se produisent de manière saisonnière :

1. Dans les périodes les plus sèches de l'été, la fougérite est totalement oxydée en oxydes ferriques (FeIII) de type lépidocrocite
2. En automne, en raison de l'approvisionnement en matière organique fraîche et de la saturation en eau, le milieu devient anoxique, et la lépidocrocite est réduite et dissoute, relarguant des ions Fe^{2+} dans la solution
3. Lorsque le stock d'oxygène dissout est renouvelé grâce aux pluies saturées d'air, Fe^{2+} s'oxyde en Fe^{3+} qui coprécipite avec Fe^{2+} et Mg^{2+} pour former de la fougérite, avec un ratio x variable, dépendant des périodes alternativement anoxiques et oxygénées.
4. Finalement, pendant l'été suivant, lorsque le niveau de la nappe diminue et que de l'air pénètre dans le sol, la fougérite se transforme à nouveau par complète oxydation en lépidocrocite, relarguant des ions Mg^{2+} en solution.

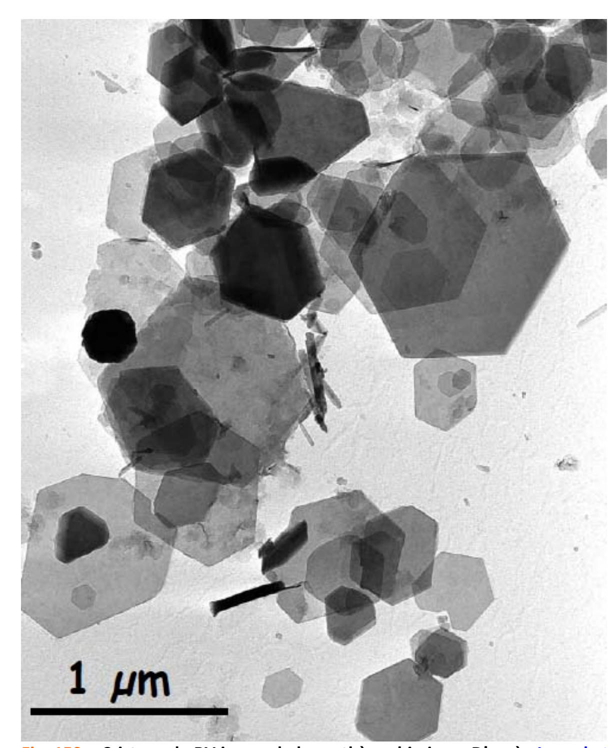


Fig. 159 – Cristaux de RV issues de la synthèse chimique. D'après Jorand et Ruby (2006).

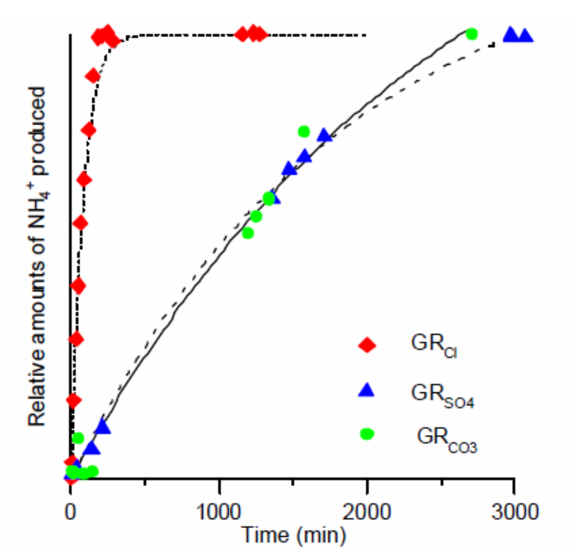
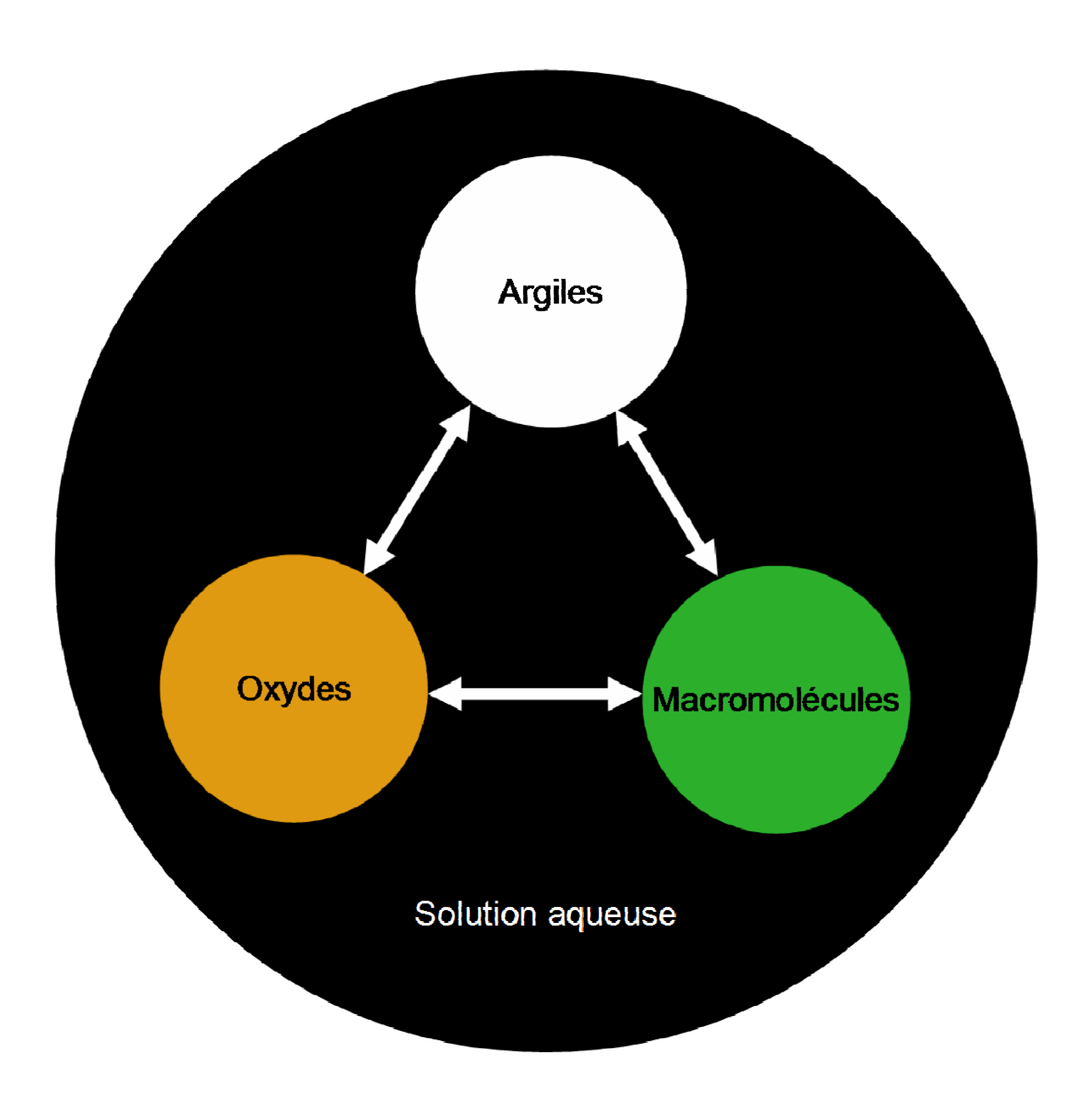


Fig. 160 – Vitesse de réduction des nitrates NO3 en ammonium NH4+ par les rouilles vertes en fonction de la nature de l'anion interfoliaire (Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}). Plus l'anion est facile à échanger par NO_3^-, plus la réaction est rapide. D'après Hansen (2004).



La dialectique du dur et du mou commande toutes les images que nous nous faisons de la matière intime des choses. […] Dur et mou sont les premiers qualificatifs que reçoit la résistance de la matière, la première existence dynamique du monde résistant. Dans la connaissance dynamique de la matière […] rien n'est clair si nous ne posons pas d'abord les deux termes dur et mou. […] dans l'ordre de la matière, le oui et le non se disent mou et dur. […] les bases de l'imagination matérielle résident dans les images primitives de la dureté et de la mollesse. […] Le marteau ou la truelle en main, nous ne sommes plus seuls, nous avons un adversaire, nous avons quelque chose à faire.

Gaston Bachelard

3. Interactions entre colloïdes

Les terres utilisées pour construire sont généralement extraites sous l'horizon de terre végétale de surface. Elles sont essentiellement minérales et exemptes de molécules organiques. La fraction fine inférieure à 2 microns, qui constitue le liant du matériau terre, est alors constituée d'un mélange d'argiles, au sens minéralogique, et d'oxydes. Sur le terrain, les artisans ajoutent parfois des macromolécules d'origine animale ou végétale pour améliorer les propriétés mécaniques des matériaux produits. Dans ce cas, le liant est un mélange de trois constituants : argiles, oxydes et macromolécules. Cette stabilisation organique peut être très efficace et inspire la confection de matériaux innovants pour la construction. Pour comprendre et améliorer les recettes traditionnelles, il est aujourd'hui essentiel de décrire les interactions entre ces trois familles de colloïdes ainsi que leurs différentes façons de s'assembler, pour ensuite établir un lien entre les microstructures des mélanges obtenus et les propriétés du matériau observées à notre échelle. L'enjeu scientifique de la compréhension de ces mécanismes dépasse largement le champ de la construction en terre puisque les mélanges d'argiles, d'oxydes et de macromolécules constituent le liant de la terre végétale, interface essentielle entre le monde minéral et le monde vivant. Pour avancer dans la compréhension de ces mélanges tripartites, il faut commencer par étudier les matériaux exempts de matière organique, seulement constitués d'argiles et d'oxydes. Il est essentiel de bien faire la distinction entre les propriétés colloïdales des oxydes et celles des argiles. D'ailleurs, la description des mélanges d'oxydes et d'eau éclaire la compréhension des mélanges plus complexes d'argiles et d'eau, car les bords des plaquettes d'argile ont une réactivité de surface de « type oxyde », différente de celle des faces. Dans ce chapitre, nous aborderons la relation entre les propriétés de surface des particules et la rhéologie des suspensions concentrées. Les interactions oxyde-oxyde, les plus simples, seront vues en premier. Puis le cas des interactions argile-argile sera abordé. Dans un troisième temps, la question des mélanges argiles-oxydes sera étudiée sous l'angle général de l'hétérocoagulation, qui est l'étude des interactions de particules de charges opposées et des propriétés colloïdales de leurs mélanges. Les mélanges argile-eau sont d'ailleurs un cas unique de système hétérocoagulé dans lequel des surfaces de réactivité différentes sont situées sur la même particule.

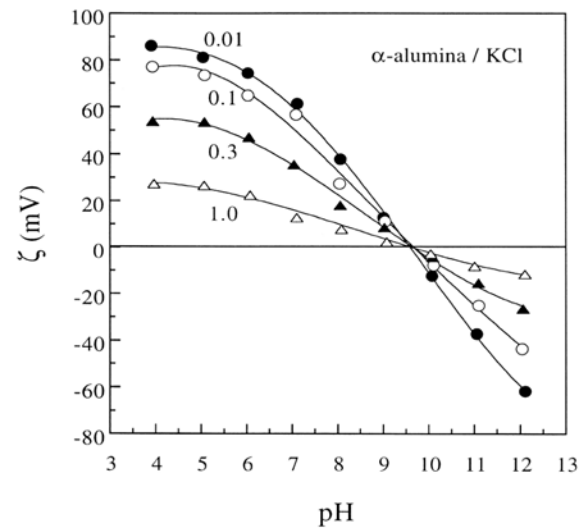


Fig. 1 – **Potentiel zêta de particules d'α-alumine en fonction du pH pour différentes concentrations en KCl (mol.L^{-1}). D'après Johnson et al. (1999a).**

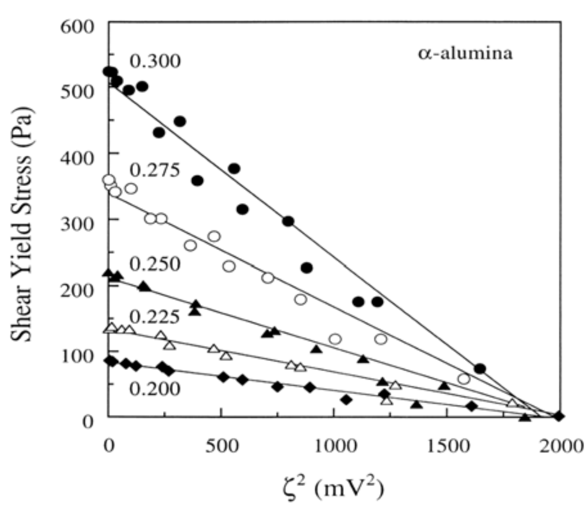


Fig. 2 – **Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du carré du potentiel zêta, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (1998), Johnson et al. (2000).**

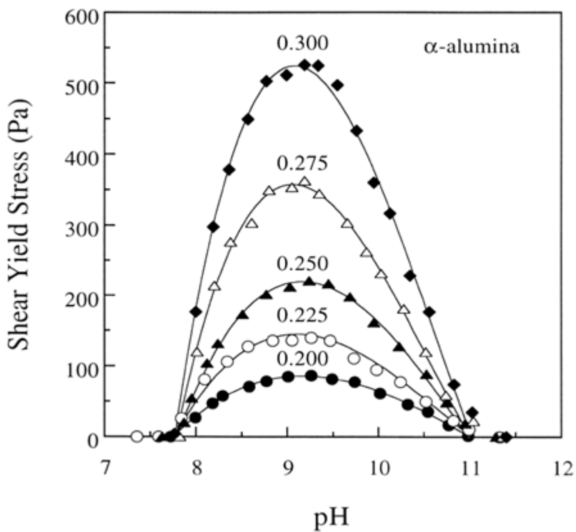


Fig. 3 – **Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. Adapté par Johnson et al. (2000) d'après Scales et al. (1998).**

3.1. Interactions oxyde-oxyde

En raison de la présence simultanée de charges variables et permanentes sur les particules d'argile (cf. p°X), les suspensions d'oxydes (Cornell et Schwertmann, 1997 ; Jolivet et al., 1994), qui possèdent seulement des charges variables, sont des systèmes plus simples. Les interactions entre particules et les propriétés observables à notre échelle associées, comme la rhéologie des suspensions concentrées (Johnson et al., 2000) et la stabilité des suspensions diluées, évoluent de manière symétrique autour d'un « axe central » : le Point Isoélectrique (pH où la mobilité électrophorétique s'annule – Fig. 1). En l'absence de phénomènes d'adsorption spécifique des ions présents en solution, ce PIE correspond également au Point de Charge Nulle (pH où la charge de surface s'annule, mesuré par titration potentiométrique – Fig. X p°X). La relation entre les propriétés de surfaces des oxydes du sol, les interactions entre particules et la rhéologie des suspensions concentrées est illustrée ici avec l'α-alumine, oxyde d'aluminium possédant la même structure cristalline que l'hématite (cf. p°X).

Effet du potentiel zêta

Quand deux particules de charges identiques se rapprochent, les atmosphères de contre-ions qui les entourent s'interpénètrent. La concentration d'ions entre les surfaces augmente par rapport à celle de la solution, ce qui induit une force répulsive de nature osmotique. D'après la théorie DLVO, cette force répulsive est proportionnelle au carré du potentiel zêta (cf. p°X). Cette théorie semble très bien se confirmer puisque la contrainte d'écoulement de suspensions d' α-alumine est parfaitement proportionnelle à l'inverse du carré du potentiel zêta (Fig. 2). La contrainte d'écoulement se définit comme la contrainte minimale de cisaillement à appliquer à un matériau pour le faire s'écouler : elle correspond à la transition entre un état « solide », généralement caractérisé par une certaine élasticité, et un état liquide, caractérisé par une certaine viscosité. La contrainte d'écoulement est proportionnelle à la fois au nombre de liaisons entre particules par unité de volume et à l'intensité des forces attractives de ces liaisons. Elle est maximale lorsque le potentiel zêta s'annule, comme ceci est parfaitement illustré par la Fig. 1 et la Fig. 3. Seules les interactions attractives de Van der Waals sont alors opérantes.

Effet du pH

Lorsque le pH de la suspension s'écarte du PIE, la contrainte d'écoulement décroît de façon parabolique (au fur et à mesure que l'intensité du potentiel zêta (Fig. 3) qu'il soit positif ou négatif) et que la force répulsive osmotique augmente. Lorsque ces forces répulsives deviennent supérieures aux forces attractives de Van der Waals, les particules sont dispersées et la contrainte d'écoulement disparaît. Cette évolution de la rhéologie de part et d'autre du pH est symétrique à l'évolution de la stabilité des suspensions diluées. La Fig. 4 montre la vitesse de coagulation des particules d'hématites en fonction du pH à concentration en électrolyte fixée. La vitesse maximale d'agrégation est atteinte au voisinage du PIE de l'oxyde. C'est aussi à ce pH que la vitesse de sédimentation est la plus grande : dès que l'on s'éloigne de ce pH, les particules sont dispersées et restent longtemps en suspension.

Effet du sel

Lorsqu'un sel est ajouté dans une suspension de particules d'oxyde, l'intensité du potentiel zêta diminue (Fig. 1). Par conséquent, les forces répulsives de nature osmotique diminuent et l'attraction nette entre particules augmente. La couche diffuse est comprimée, permettant aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les interactions attractives de Van der Waals soient importantes. Pour les pH éloignés du PIE, la vitesse d'agrégation des suspensions diluées augmente avec la concentration en électrolyte, jusqu'à devenir égale à celle observée au PIE (Fig. 4). Pour les suspensions concentrées et pour les pH éloignés du point isoélectrique, la contrainte d'écoulement augmente (Fig. 5). Curieusement, elle

diminue au voisinage du PIE avec l'augmentation de la concentration en sel (Fig. 5). Ce dernier comportement est le signe d'une répulsion structurelle de courte portée, liée à la présence d'ions, d'une autre nature que la force répulsive osmotique. Cette autre interaction répulsive constitue une barrière d'approche des particules à courte distance générée par la présence d'une couche d'ions adsorbés sur les surfaces qui empêchent les particules de venir en contact.

Effet de la nature de l'électrolyte

Ces répulsions à courte distance dépendent de la nature de l'ion. D'après le modèle des ions et des surfaces structurants ou brisants (**Bérubé et de Bruyn, 1968 ; Dumont, 1990a** - **cf. p°X**), ces interactions à courtes distances sont d'autant plus grandes que la pénétration des ions dans la couche d'eau adsorbée à la surface (couche compacte de Stern - **cf. p°X**) est faible. Ces ions provoquent alors une plus grande barrière physique à l'approche des particules. En pratique, les ions qui induisent les répulsions à courte distance les plus fortes sont ceux dont les propriétés de structuration de l'eau sont différentes de celles des surfaces. Ainsi pour l'α-alumine (**Fig. 6**) qui possède des surfaces structurantes, la contrainte d'écoulement au voisinage du PIE est plus faible en présence des gros cations faiblement hydratés et faiblement structurants de césium et de potassium qu'en présence des petits cations fortement hydratés de sodium et de lithium. La même tendance est observée pour des pH éloignés du PIE. En effet, les interactions répulsives à longue portée sont aussi plus faibles lorsque l'ion pénètre dans la couche de Stern, l'ion diminuant alors fortement le potentiel zêta. Sur toute la gamme de pH, la contrainte d'écoulement de suspension d'alumine décroît selon la séquence Li > Na > K > Cs.

Comportement anormal de la silice

Les forces d'hydratation répulsives à courte portée sont à l'origine du comportement « anormal » de la silice (**Franks, 2002 ; Allen et Matijevic, 1969**). Au voisinage de son PIE, situé autour de pH 2, la silice forme des suspensions stables, même en présence de solutions salines concentrées, et coagule au-delà de pH 5-6 : plus le pH s'écarte du PIE, plus la quantité de sel nécessaire pour provoquer la coagulation est faible. Ces comportements sont inversés par rapport à ceux des oxydes métalliques présents dans les sols (gibbsite, hématite, goethite, ferrihydrite, lépidocrocite). Pour la silice, les ions qui pénètrent plus facilement dans la couche compacte de Stern sont les ions brisants : la séquence est inversée par rapport aux oxydes à PIE élevé. Pour la contrainte d'écoulement, la séquence Li > Na > K > Cs devient Cs > K > Na > Li (**Fig. 7**). Le maximum se décale vers les pH élevés, car le PIE de la silice se décale avec la concentration en sel, et ceux d'autant plus que le cation est structurant.

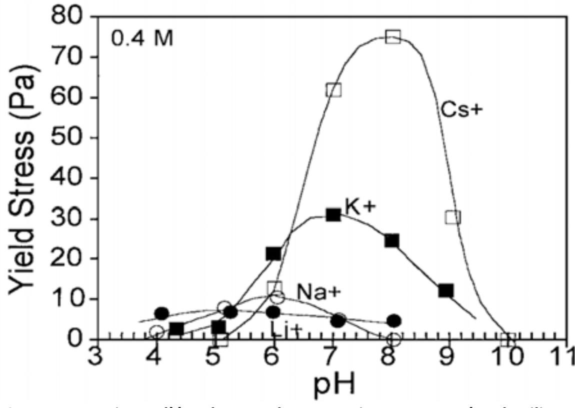


Fig. 7 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de silice en fonction du pH, tracées pour plusieurs solutions de chlorures (concentration 1,0 M). D'après Franks (2002).

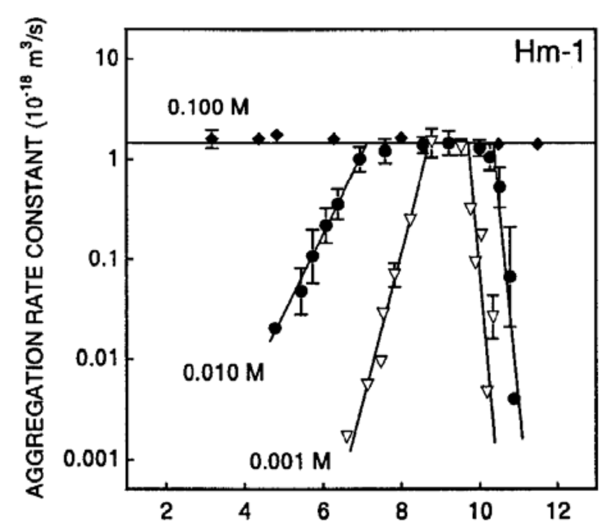


Fig. 4 – Constantes de vitesse absolue d'agrégation de particules d'hématite en fonction du pH pour différentes concentrations de $NaNO_3$. D'après Schudel et al. (1997).

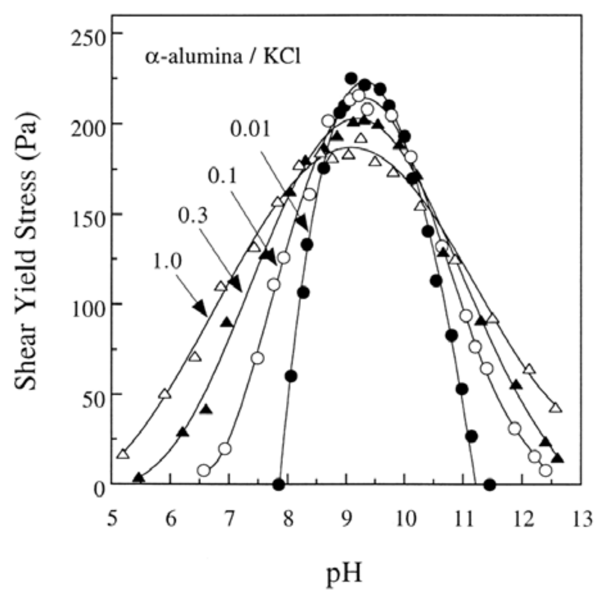


Fig. 5 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du carré du pH, tracées pour différentes concentration en mol.L^{-1} de KCl. D'après Johnson et al. (2000).

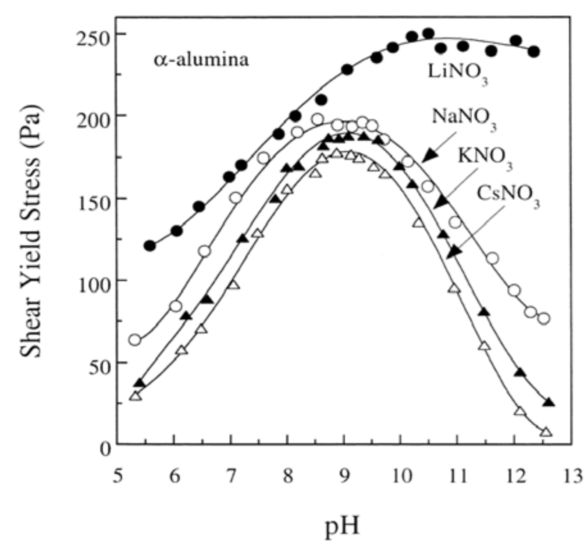


Fig. 6 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées d'α-alumine en fonction du pH, tracées pour plusieurs nitrates de cations monovalents différents (concentration 1,0 M). D'après Johnson et al. (2000).

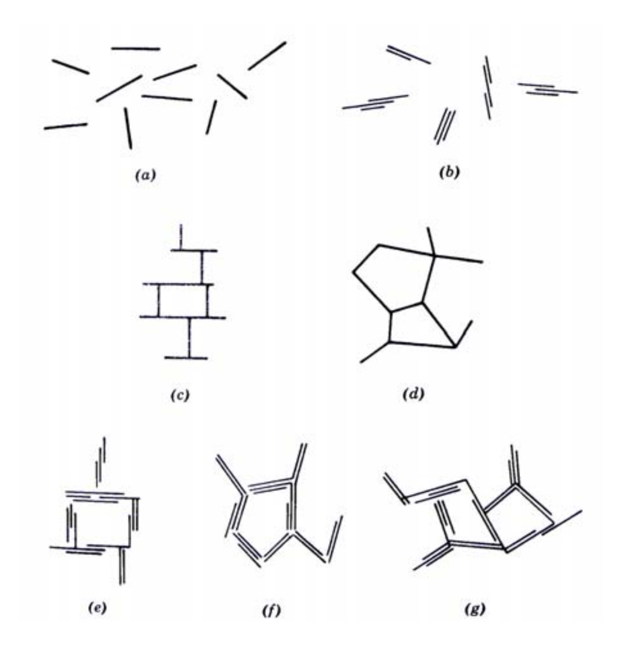


Fig. 8 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de silice en fonction du pH, tracées pour plusieurs solutions de chlorures (concentration 1,0 M). D'après Franks (2002).

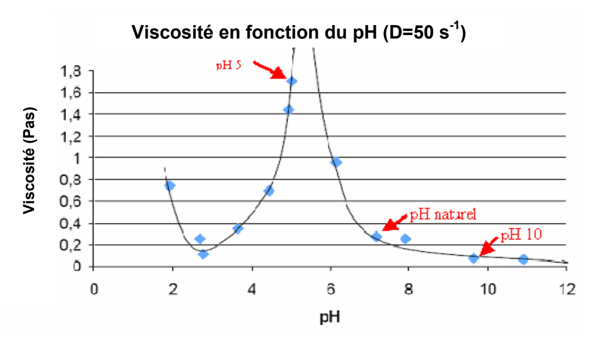


Fig. 9 – Viscosité (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. Fig. 11 et la Fig. 12.

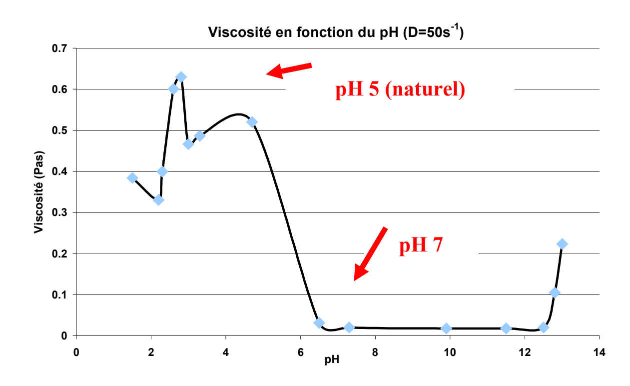


Fig. 10 – Viscosité (à vitesse de déformation imposée de 50 s^{-1}) en fonction du pH d'une boue de terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns. Les boues à pH 5 et pH 10 sont représentées en image sur la Fig. Fig. 13 et la Fig. 14.

3.2. Interactions argile-argile

Un mélange saturé d'argile et d'eau forme une boue. Selon la quantité et le type d'argile qu'elle contient, cette boue peut être un fluide visqueux, une gelée élastique ou une glaise plastique (Van Damme et al. 1991). Le comportement visqueux, élastique ou plastique de la boue dépend de la nature des interactions entre particules et de la manière dont elles s'agencent dans l'espace. Ces interactions et cette organisation spatiale des particules d'argiles peuvent radicalement changer en fonction de la nature des ions et molécules dissous dans la phase liquide. Chaque boue d'argile est un milieu diphasique (Van Damme 2002), comprenant une phase solide et une phase liquide. Cette phase liquide est la parfaite image en négatif de la phase solide : elle est aussi complexe et son influence sur les propriétés des matériaux obtenus est aussi importante. Par exemple, au niveau structural, à la diversité de tailles de grains correspond la diversité de tailles de pores. Au niveau chimique, les substances les plus solubles libèrent dans la phase liquide des ions qui interagissent avec les argiles et contrôlent les propriétés des matériaux obtenus. En particulier, les variations d'acidité, mesurée par le pH, et de salinité, mesurée par la force ionique, modifient considérablement la viscosité[1] des terres naturelles pour des teneurs en eau identiques (Anger et al.,). Ces variations de viscosité sont généralement décrits par 3 modes d'associations différents des argiles : l'état dispersé, où les particules se repoussent et où la viscosité est minimale, l'état agrégé de type château de carte, où les particules sont agrégées par les bords et les faces et où la viscosité est maximale, et enfin l'état agrégé compact, où les particules sont agrégées par les faces et où la viscosité diminue à nouveau (Van Olphen 1963).

Différents modes d'association

Les oxydes sont des systèmes plus simples que les argiles parce qu'ils sont « binaires » : soit les particules se repoussent et elles sont dispersées, soit elles s'attirent et elles sont coagulées. Les argiles se différencient des oxydes parce qu'elles peuvent s'associer de plusieurs façons différentes. En raison de la présence simultanée sur la particule de charges variables sur les bords et de charges permanentes sur les faces, il existe un état dispersé mais plusieurs états floculés. Cette complexité entraîne un flou dans la terminologie employée pour qualifier les états où les particules sont associées. Ainsi, les plus grands spécialistes de la science colloïdale des argiles emploient les termes agrégés, floculés ou coagulés avec des sens différents.

Pour Lagaly (Abend et Lagaly, 2000) et Theng (Theng, 1979), le mot *coagulé* désigne une dispersion déstabilisée par des sels tandis que le mot *floculé* désigne une dispersion déstabilisée par des polymères. Cette distinction est courante dans le domaine du traitement des eaux, où les particules colloïdales en suspension sont séparées de l'eau par les procédés dits de « coagulation-floculation ». Dans un premier temps, les particules coagulent sous l'action d'un sel de métal trivalent qualifié de coagulant (alun, sulfate de fer, etc.) pour former des flocs de petite taille. Dans un deuxième temps, ces flocs sont consolidés et agrandis par ajout d'un polymère qualifié de floculant.

Pour Van Olphen (Van Olphen 1963), les mots *floculé* et *agrégé* permettent de distinguer la manière dont les particules peuvent s'associer selon trois liaisons différentes : face-face, bord-face ou bord-bord. *Floculé* indique une association de type bord-face ou bord-bord. *Agrégé* indique une association de type face-face et peut être employé indifféremment pour désigner l'*agrégation* de plusieurs plaquettes ou le nombre de feuillets *agrégés* dans une particule. L'inverse de la floculation, c'est-à-dire la dissociation de particules liées par une liaison bord-face ou bord-bord, est qualifiée de *défloculation*. L'inverse de l'agrégation, c'est-à-dire la division

[1] En mécanique des fluides, la viscosité désigne la capacité d'un fluide à s'écouler. En langage courant, on utilise aussi le terme de fluidité. Lorsque la viscosité augmente, la fluidité diminue.

d'un *agrégat* de type face-face en lamelles plus fines, est qualifié de *dispersion.* A partir de cette terminologie, Van Olphen distingue 7 modes d'association différents dans les suspensions d'argile, représentés sur la Fig. 8. Dans la suite du document, les termes *agrégé, floculé, coagulé, déstabilisé* d'une part et *défloculé, dispersé, stabilisé* d'autre part seront utilisés indifféremment, sans faire appel aux définitions introduites par Theng, Lagaly et Van Olphen. Le type de liaison sera explicitement mentionné si besoin. Malgré la subtilité et la richesse des distinctions de Van Olphen, les grandes différences de viscosité des boues d'argiles en fonction de la constitution chimique de la solution aqueuse (pH, force ionique, etc.) sont généralement interprétées selon 3 modes d'association seulement : l'état dispersé, l'état floculé de type bord-face surnommé en *château de carte*, l'état agrégé de type face-face surnommé en *bande*. Les principales relations entre les propriétés d'écoulement et les interactions entre particules peuvent être résumées ainsi :

- la viscosité augmente lorsque des liaisons de type bord-face ou bord-bord se forment (et inversement)
- la viscosité diminue lorsque des liaisons de type face-face se forment (et inversement)

Effet du pH

Comportement d'argiles naturelles

La courbe ci-contre (Fig. 9) représente l'évolution de la viscosité en fonction du pH d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est 7,2. Il est augmenté par ajout d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) et diminué par ajout d'acide nitrique (HNO_3) dans l'eau pure. Les variations de viscosité obtenues sont spectaculaires : à pH 5, la boue est plastique (Fig. 11), alors qu'à pH 10, elle est quasiment liquide (Fig. 12). Les quantités d'hydroxyde d'ammonium et d'acide nitrique ajoutées sont pourtant extrêmement faibles (de l'ordre de 0,3% par rapport à la masse de terre sèche). A pH naturel, la terre présente une viscosité intermédiaire. La courbe ci-contre (Fig. 10) est celle obtenue pour une terre de Bretagne (France) également tamisée à 200 microns. Le pH naturel de la terre est de 5. Il a été augmenté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) et diminué par ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dans l'eau pure. Entre pH 5 (Fig. 13) et pH 7 (Fig. 14), la chute de viscosité est telle que celle-ci devient trop faible pour pouvoir être mesurée (valeur proche de 0). Au pH naturel, la terre n'a pas atteint sa limite de plasticité alors qu'elle est liquide à pH 7, avec seulement 0,1% d'hydroxyde de sodium par rapport à la masse de terre sèche. Il est intéressant de constater ici que, à pH naturel, la viscosité de la terre est proche du maximum. L'allure de ces courbes est similaire à celles obtenues par (Benna et al., 1999) pour les boues de trois smectites (argiles gonflantes) sodiques purifiées (HP, GP et WP) (Fig. 17). Dans les 5 cas (terre du Dauphiné, terre de Bretagne, smectites sodiques purifiées HP, GP, WP), 3 faits sont observés :

- un pic de viscosité en milieu légèrement acide (entre pH 3 et pH 6)
- une chute brutale de viscosité en milieu légèrement basique, aux alentours de pH 8-10
- une chute de viscosité en milieu très acide, aux alentours de pH 1-3

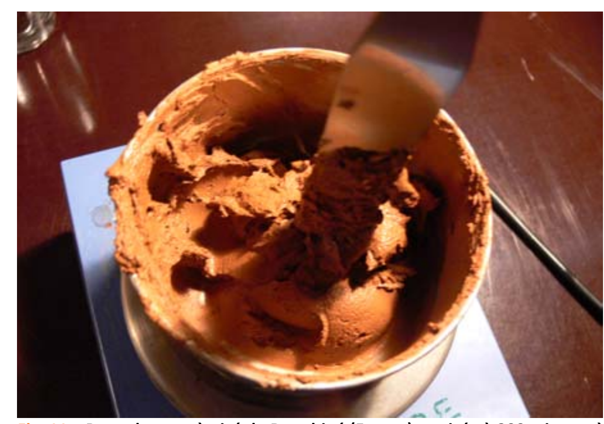


Fig. 11 – Boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns à pH 5.

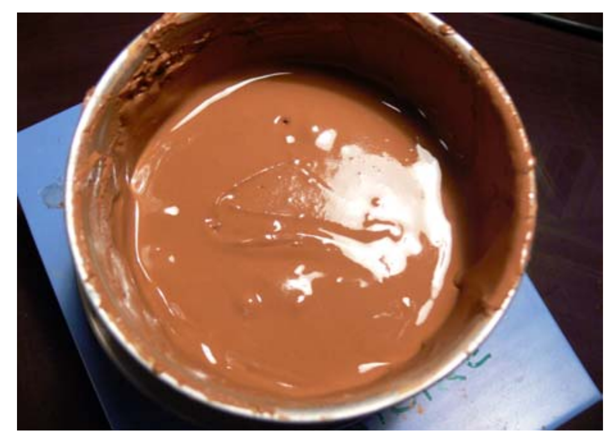


Fig. 12 – Même boue que sur la figure précédente à pH 10.



Fig. 13 – Boue de terre à pisé terre de Bretagne (France) tamisée à 200 microns à pH naturel (5).



Fig. 14 – Même boue que sur la figure précédente à pH 7.

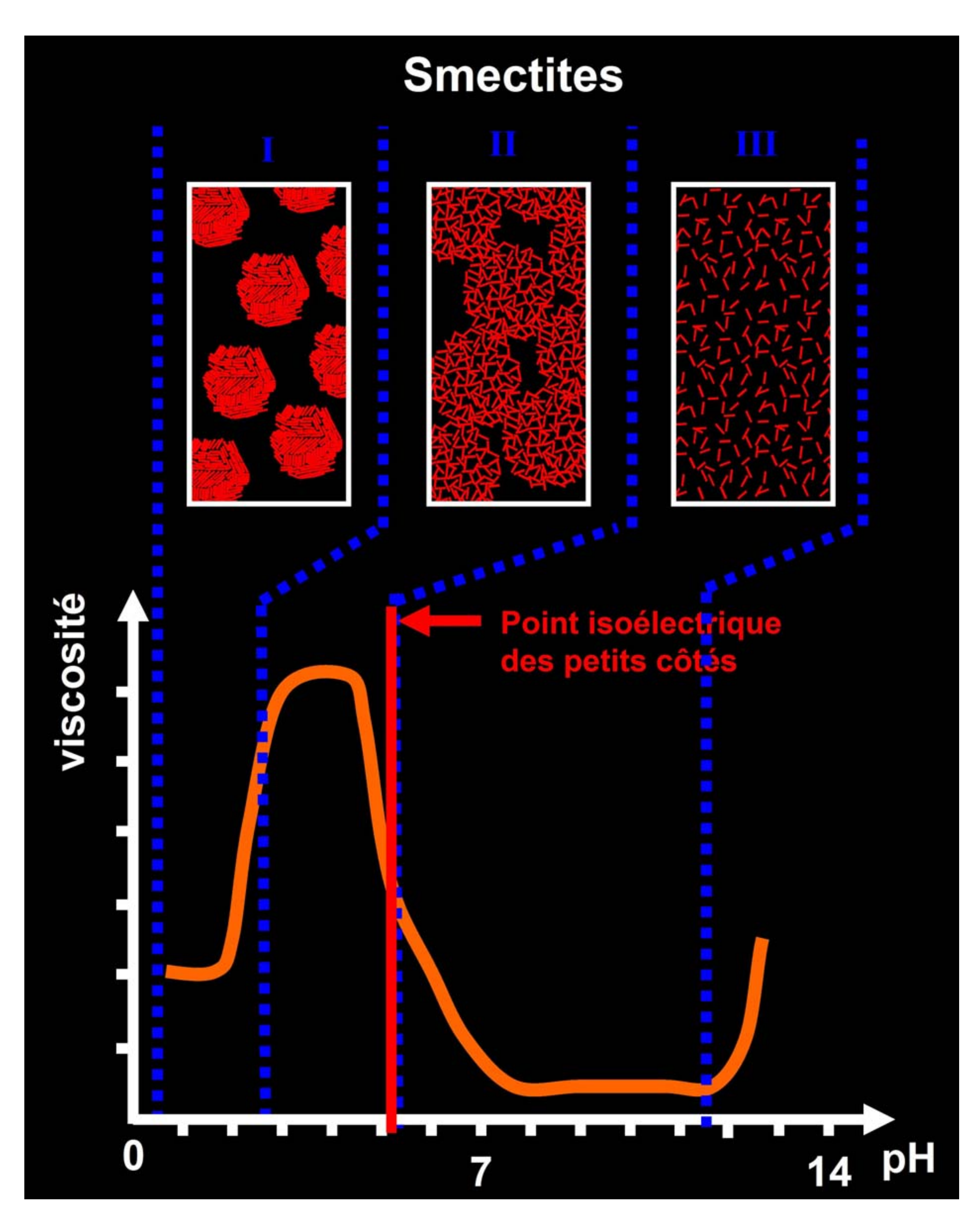


Fig. 15 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité en fonction du pH d'une boue d'argile et des différents états d'agrégation des particules d'argile correspondants. Le pic de viscosité (zone II) correspond à la formation d'agrégats très poreux en château de cartes (liaisons bord-face), la baisse de viscosité en milieu légèrement basique (zone III) correspond à l'état dispersé, la baisse de viscosité en milieu très acide (zone I) correspond à la formation d'agrégats faiblement poreux (liaisons face-face).

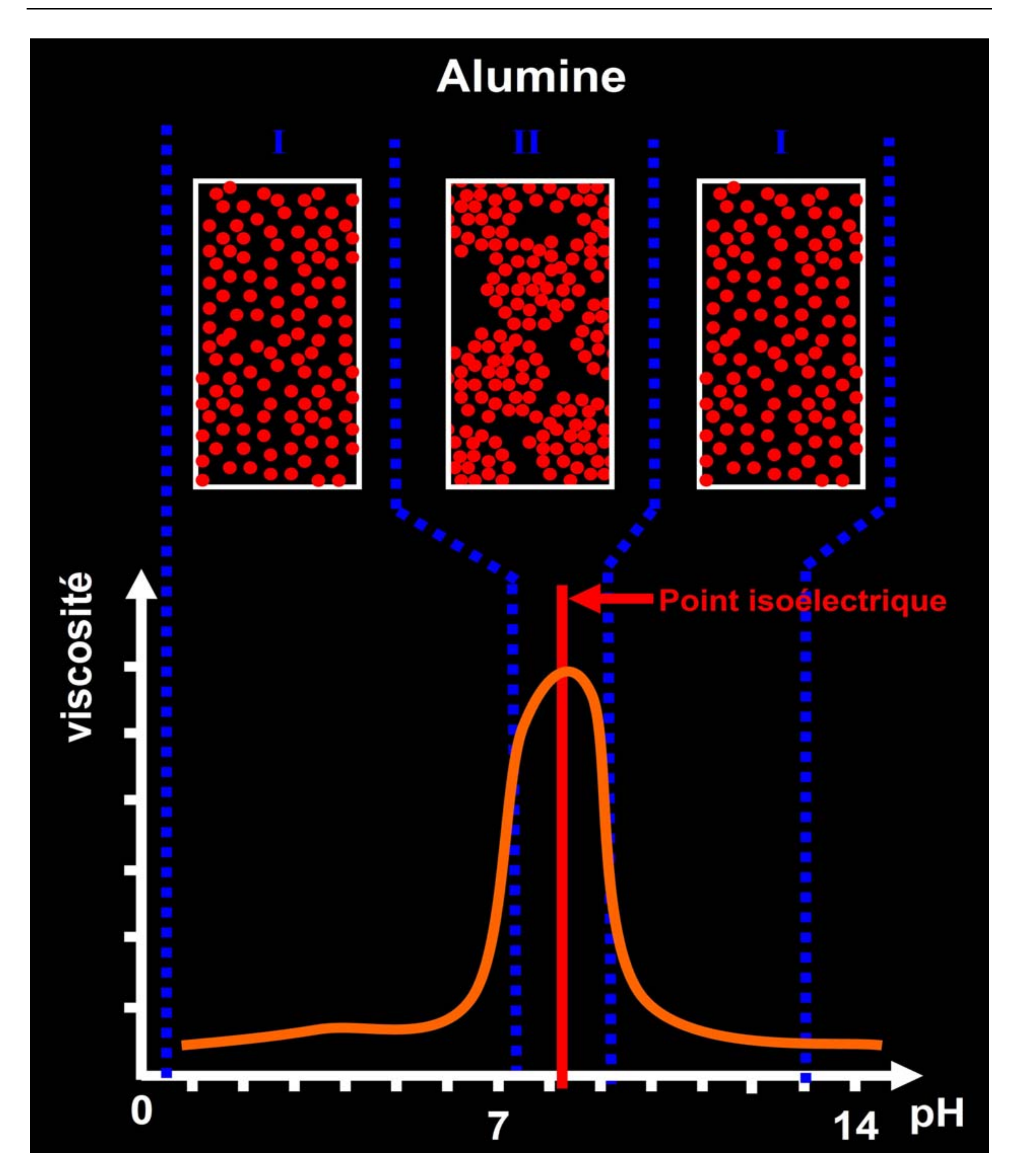


Fig. 16 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité en fonction du pH d'une boue de particules d'alumine colloïdale et états de dispersion correspondants. Le pic de viscosité (zone II) correspond à l'état floculé, aux alentours du point isoélectrique (pH 9 pour l'alumine). La baisse de viscosité en milieu acide et en milieu très basique (zone I) correspond à l'état dispersé.

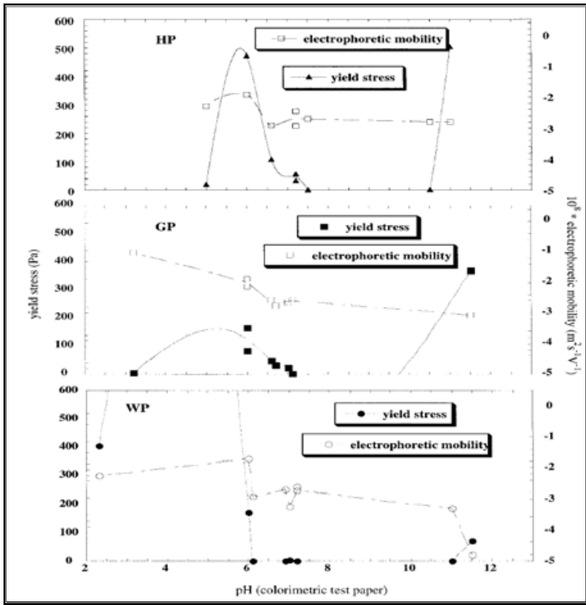


Fig. 17 - Variation de la contrainte d'écoulement et de la mobilité électrophorétique de 3 dispersions de smectites sodiques purifiées (HP, GP et WP) en fonction du pH, d'après Benna et al. (1999).



Fig. 18 – Les plaquettes d'argiles portent généralement une charge négative permanente sur les faces et une charge variable sur les bords, positive en dessous du point isoélectrique des bords, négative au-dessus. La valeur du PIE_{bord}, donnée ici à titre indicatif à pH 6, n'est pas communément admise et fait encore l'objet de débats. Pour la kaolinite, la situation est peut-être différente (cf. p°X) : une face à charge variable, une face à charge permanente, des bords à charge variable.

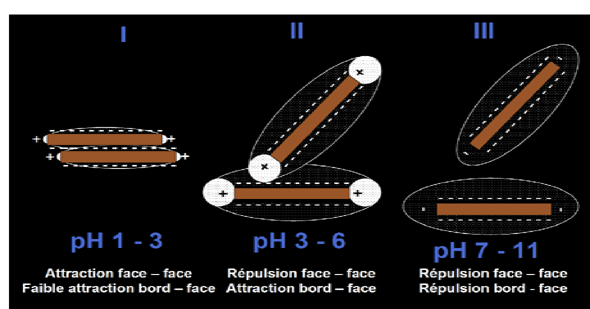


Fig. 19 – 3 modes d'association différents des plaquettes d'argile. A pH légèrement acide (cas II), les bords sont positifs, ce qui conduit à une attraction bord-face. Les couches diffuses, très étendues, créent une répulsion entre les faces. A pH basique (cas III), les bords sont négatifs et les particules sont dispersées. A pH très acide, la forte concentration en électrolyte ainsi que la dissolution de l'argile, qui libère des cations trivalents, compriment fortement la couche diffuse : l'attraction entre surfaces de charges opposées diminue, celle entre surfaces de même charge augmente.

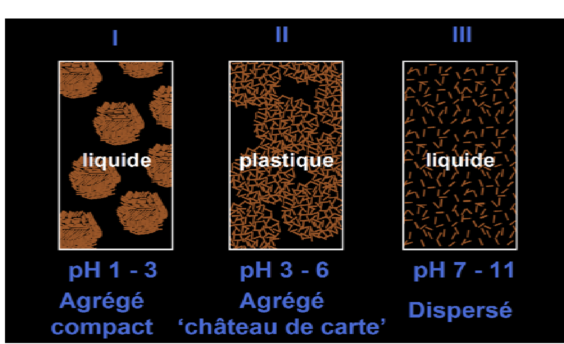


Fig. 20 – 3 organisations spatiales différentes des argiles.

Comparaison avec des argiles pures

En première approche, ce type de comportement rhéologique (Fig. 15) semble relativement similaire à celui de dispersions colloïdales de particules d'alumine (Al_2O_3) pour lesquelles un pic de viscosité (Fig. 16) se produit au pH correspondant au point isoélectrique PIE (ou point de charge nulle PCN). Cependant, une différence fondamentale entre les argiles et des particules d'alumine provient du fait que les faces principales des plaquettes d'argile présentent une charge négative permanente indépendante du pH, alors que la charge de surface de l'alumine est essentiellement dépendante du pH : charge positive en milieu acide à pH inférieur au PIE et charge négative en milieu basique à pH supérieur au PIE. Les bords des particules de smectite portent également une charge dépendante du pH (positive en milieu acide, négative en milieu basique). Bien qu'ils ne représentent souvent qu'une très faible fraction de la surface totale, leur importance est capitale puisque la variation de leur charge électrique est en grande partie responsable des grandes variations de viscosité observées lorsque le pH varie. Un élément particulièrement intéressant dans le travail de (Benna et al., 1999) est de montrer que le point isoélectrique des petits côtés des particules de smectite n'est pas situé au sommet du pic de viscosité, mais légèrement après, entre pH 6 et 8 environ (Fig. 17). En somme, contrairement aux oxydes d'aluminium, dans le cas des argiles, le pic de viscosité ne correspond pas au point isoélectrique des petits côtés.

Les variations de viscosité de boues de smectites en fonction du pH sont intimement liées aux différentes manières dont les particules s'organisent dans l'espace, autrement dit à leur état de dispersion (Van Olphen 1963; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000). Trois différents états de dispersion sont nécessaires pour expliquer les variations observées (Fig. 15) :

1. à pH légèrement acide (pH 3 – 6), zone II (Fig. 15), en dessous du point isoélectrique des bords des particules, les bords sont positifs et les faces négatives (Fig. 18). D'autre part, la faible concentration en électrolytes implique une répulsion entre les grandes faces négatives (Fig. 19). Les argiles forment des agrégats en château de carte (Fig. 20) qui se lient exclusivement selon des associations bord-face. Ce mode d'agrégation correspond au pic de viscosité puisque ces agrégats, extrêmement poreux, piègent une grande partie de l'eau utilisable pour liquéfier le mélange (Fig. 21).
2. à pH légèrement basique, zone III (Fig. 15), au-delà du PIE_{bord}, les bords et les faces sont négatives (Fig. 18, 19, 20 et 21). Les particules se repoussent et sont dispersées. La viscosité chute brutalement.
3. à pH très acide (pH 1-3), zone I (Fig. 15), les bords sont positifs et les faces sont négatives comme dans le premier cas. Cependant la forte concentration en électrolyte, due d'une part à la grande quantité d'HCl dans la solution et d'autre part à l'attaque partielle des minéraux (libération de cations divalents et trivalents), implique une attraction entre les faces négatives et une diminution des forces attractives entre bords positifs et faces négatives (cf. p°X). La structure en château de carte s'effondre et il se forme des agrégats plus compacts que les premiers. Ce mode d'agrégation, qui piège moins d'eau au sein des agrégats, conduit à une viscosité plus faible que dans le cas de l'agrégation en château de carte.

Pour comparaison, la Fig. 16 est une représentation schématique de l'évolution de la viscosité d'une dispersion colloïdale d'alumine. Elle permet de comparer les différences de comportement rhéologique entre les smectites et l'alumine. Dans le cas de l'alumine, il n'y a que deux états de dispersion :

- coagulé, au voisinage du point de charge nul, vers pH 9 (les forces de Van der Waals agglomèrent les particules)
- dispersé, à pH acide (les surfaces sont chargées positivement et se repoussent) et à pH basique (les surfaces sont chargées négativement et se repoussent)

Dans le cas des argiles, il y a 3 états de dispersions :

- agrégé de type château de carte (zone II)
- dispersé (zone III)
- agrégé « compact » (zone I)

Dans cette description, l'association en château de carte désigne aussi bien des interactions de type bord-face que de type bord-bord, correspondant respectivement au mode c et au mode d de Van Olphen. Il n'existe pas d'études ayant mis en évidence de manière expérimentale l'existence d'un type d'association plutôt que l'autre, bien que l'hypothèse ait été soulevée (**Rand et Melton, 1977 ; Melton et Rand, 1977a**). On peut cependant imaginer qu'un empilement en château de carte de type bord-bord conduise à des agrégats contenant des porosités encore plus grandes qu'un empilement en château de carte de type bord-face. Cependant, Van Olphen lui-même ne fait pas appel à ces subtiles différences pour donner une interprétation aux différences de viscosité observées avec le pH et la concentration en sel.

Différences entre argiles et oxydes

Comme les smectites, les kaolinites (Fig. 22) présentent un pic de viscosité pour des pH légèrement acides (autour de pH 5-6). Il semble donc que le raisonnement précédent soit aussi valable pour cette argile. A ce stade, il est intéressant de rappeler les différences entre oxydes et argiles. Toutes les propriétés colloïdales des oxydes sont centrées autour de leur Point de Charge Nulle, qui peut être considéré comme un Point Isoélectrique. Dans le cas des argiles, le Point Isoélectrique (pH où les particules en suspension s'immobilisent dans un champ électrique) n'est pas un Point de Charge Nulle : le PIE des argiles représente le pH où la charge négative permanente équilibre la charge positive variable. Très souvent, ce PIE n'existe pas car la charge positive variable n'est jamais suffisante pour contrer la charge permanente des argiles. Les PIE les plus élevés relevés dans la littérature pour la kaolinite sont de 3-4 environ. Le pic de viscosité ne correspond donc pas au PIE des argiles. Il ne correspond pas non plus au PIE des bords, puisque d'après de nombreux auteurs (**Rand et Melton, 1977 ; Tombacz et Szekeres, 2004, 2006 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Benna et al., 1999**), ce PIE_{bord} est supérieur ou égal à 6. Dans le cas des oxydes, le pic de viscosité correspond au pH où la vitesse de coagulation et de sédimentation des suspensions est maximum : de part et d'autre de ce pH, les particules forment des suspensions stables qui sédimentent lentement. Cette symétrie n'est pas observée avec les argiles (Fig. 23) : si à pH basique, au-delà du pic de viscosité (Fig. 9), on observe bien des suspensions stables, à pH très acide, en dessous du pic de viscosité, les suspensions sédimentent rapidement. En revanche, si ces suspensions sédimentent suffisamment longtemps, on observe une correspondance entre le pic de viscosité et la hauteur maximale du sédiment (**Melton et Rand, 1977b**) : Fig. 22, Fig. 24 et Fig. 25. Cela confirme l'existence d'agrégats compacts à pH très acide, qui sédimentent rapidement mais sont moins volumineux que les agrégats de type château de carte.

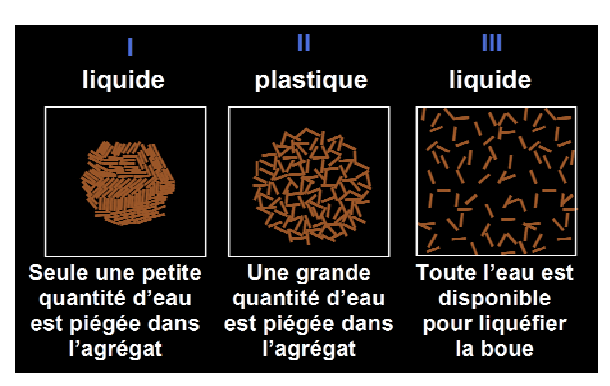


Fig. 21 – Effet des 3 organisations spatiales sur la viscosité.

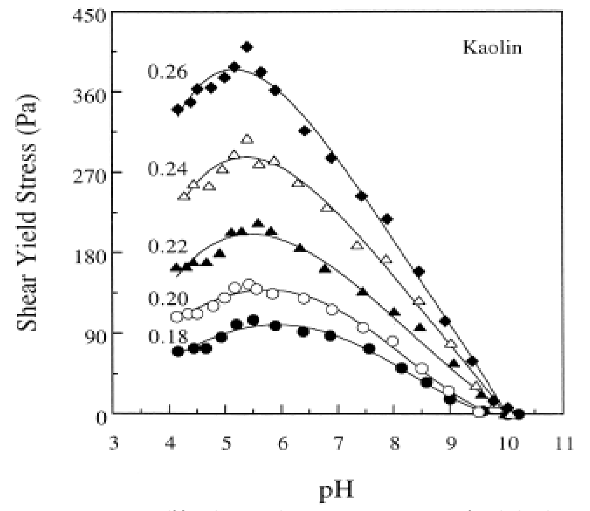


Fig. 22 – Contraintes d'écoulement de suspensions concentrées de kaolinite en fonction du pH, tracées pour différentes fractions volumiques solides. D'après Johnson et al. (2000).

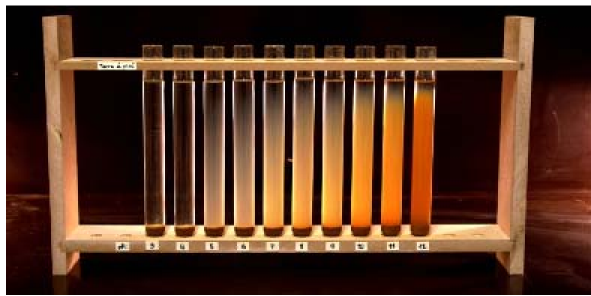


Fig. 23 – Stabilité de suspensions d'argile de la terre à pisé du Dauphiné (France) en fonction du pH. Valeurs du pH de gauche à droite : 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12. Le comportement anormal à pH 3 et 4 met en évidence l'existence d'un état coagulé, qui sédimente rapidement, mais ne correspond pas au maximum de viscosité, situé à pH 5 (voir Fig. 9).

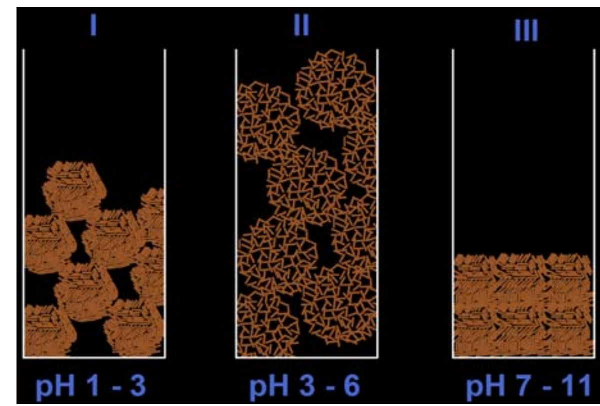


Fig. 24 – Représentation schématique de la hauteur de sédimentation pour les 3 modes d'association différents.

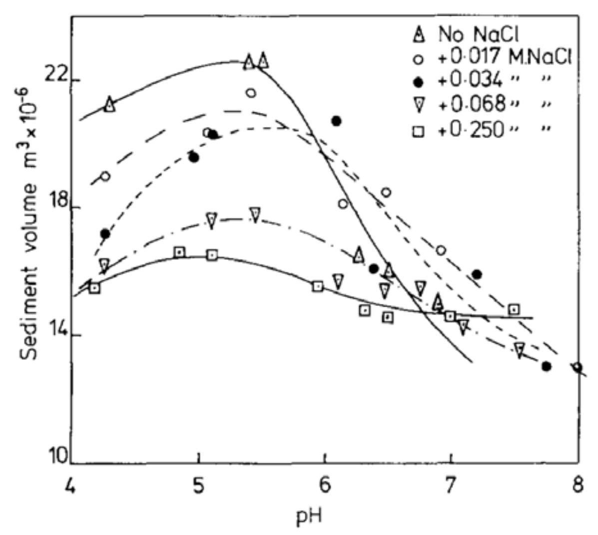


Fig. 25 – Effet du pH et du NaC1 sur le volume des sédiments de suspensions de Porcelaine. Le maximum entre pH 5-6 correspond au pic de viscosité des suspensions concentrées (Fig. 22). D'après Melton et Rand (1977b).

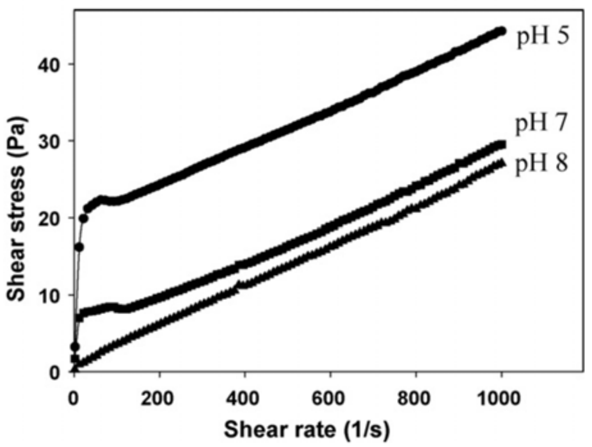


Fig. 26 – Courbes d'écoulement typiques pour des suspensions de muscovite (fraction massique solide 57 wt.%) à 3 pH différents et 10^{-3} M KNO_3. D'après Nosrati et al. (2009).

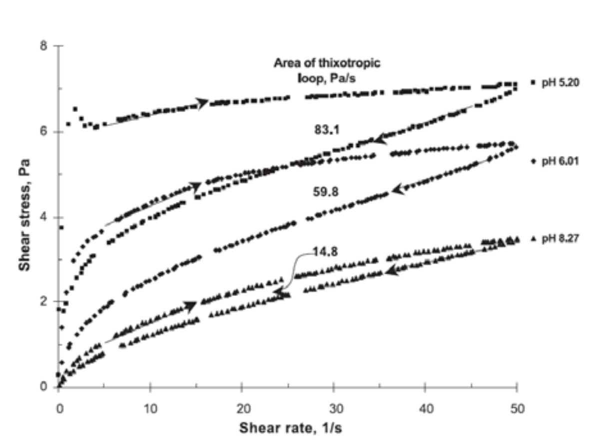


Fig. 27a – Courbes d'écoulement mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2004).

Comparaison des courbes d'écoulement de 3 argiles différentes

Les 3 figures ci-contre montrent les courbes de contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation imposée pour 3 argiles différentes (muscovite[2] Fig. 26, montmorillonite Fig. 27a, kaolinite Fig. 27b) tracées pour 3 pH différents. Le comportement rhéologique de ces 3 argiles est globalement similaire. Vers pH 5, la viscosité est maximale, ce qui confirme l'existence d'une structure en château de carte. A ce pH, la boue présente d'ailleurs un très grand seuil d'écoulement, lié à l'existence d'un réseau de particules interconnectées en château de carte et à son effondrement au fur et à mesure que l'écoulement progresse. Lorsque le pH augmente jusqu'à pH 7-8, le seuil d'écoulement disparaît et la viscosité chute : les particules sont dispersées et l'écoulement est presque newtonien. Les kaolinites semblent cependant beaucoup plus sensibles aux variations de pH : l'écart entre la courbe de contrainte de cisaillement à pH 5,3 et celle à pH 7,25 est beaucoup plus grand dans le cas de la kaolinite (Fig. 27b) que dans celui de la muscovite (Fig. 26) et de la montmorillonite (Fig. 27a). Les boues de kaolinite semblent donc beaucoup plus efficacement basculées de l'état plastique à l'état liquide lorsque le pH varie. Tombacz et Szekeres, 2006 observent d'ailleurs que les suspensions de kaolinite vers ces pHs forment d'énormes flocs par rapport aux montmorillonites (Fig. 28). Les plaquettes épaisses de kaolinite présentent des bords positifs plus larges que les fines lamelles de montmorillonite. De plus la face octaédrique de la kaolinite, comme les bords, portent des charges positives à pH acide. Le ratio de charges variables/charges permanentes plus grand des kaolinites explique leur plus grande sensibilité aux variations de pH.

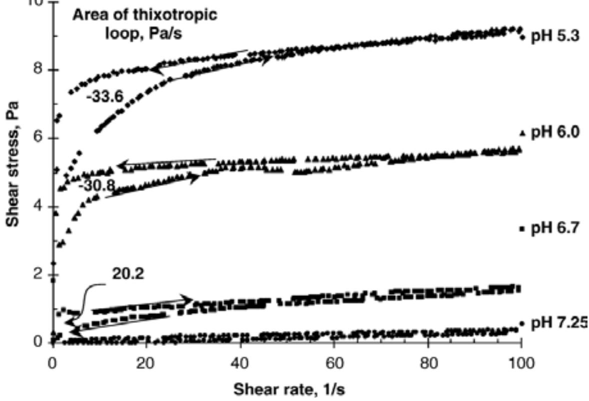


Fig. 27b – Courbes d'écoulement mesurées en augmentant et en diminuant (voir sens des flèches) la vitesse de déformation pour des suspensions de kaolinite-Na (15g/100g) à 0.01M NaCl et 3 pHs différents. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

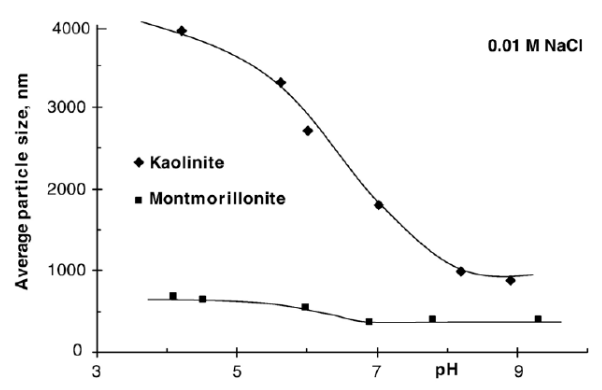


Fig. 28 – Comparaison de l'influence du pH sur l'agrégation de suspensions de particules de kaolinite et de montmorillonite. Mesures de diffusion dynamique de la lumière sur des suspensions diluées à 25±0.1 °C. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

[2] L'illite (cf. p°X) fait partie de la famille des micas, dont la muscovite est un des principaux représentants.

Thixotropie et antithixotropie

Les Fig. 27a, pour la montmorillonite, et Fig. 27b, pour la kaolinite, font apparaître les variations de contrainte de cisaillement à la montée, c'est-à-dire lorsque la vitesse de déformation augmente, et à la descente, lorsque la vitesse diminue. Une hystérésis marquée apparaît vers pH 5 et s'estompe vers pH 7-8. Cela signifie qu'à pH 5, les boues sont *thixotropes* : leur viscosité change en fonction de leur histoire. Une lecture attentive du sens des flèches, indiquant le sens de la montée et de la descente, révèle un résultat surprenant. Pour la montmorillonite, la viscosité est plus faible à la descente qu'à la montée, ce qui, intuitivement, est compréhensible. Tandis que l'inverse est observé pour la kaolinite. La montmorillonite est *thixotrope* tandis que la kaolinite est *antithixotrope*. Pour les montmorillonites, à pH acide, un réseau de fines lamelles assemblées par des liaisons bord-face se forment et présentent des propriétés élastiques, comme un solide, tant que la contrainte appliquée est inférieure au seuil d'écoulement. Au-delà, le réseau est rompu graduellement au fur et à mesure de l'augmentation de la vitesse de cisaillement. Lors de la redescente, ce réseau ne peut se reformer instantanément. Ainsi de plus faibles viscosités sont mesurées sur les courbes descendantes que sur les courbes montantes. Selon Tombacz et Szekeres (2006), le comportement antithixotrope de la kaolinite réside dans l'existence de deux types de liaisons à pH acide : liaisons bord (+) – face tétraédrique (-) et liaisons face tétraédrique (-) – face octaédrique (+). Les liaisons face T(-) – face O (+) sont supposées plus faibles que les liaisons bord (+) – face (-). Ainsi le cisaillement de la boue de kaolinite entraîne la rupture des liaisons face-face avant celle des liaisons bord-face. A la descente, de nouvelles liaisons bord-face peuvent se former au dépend de la reformation de liaisons face-face : la structure pleinement déployée en château de carte entraîne une hausse de la viscosité.

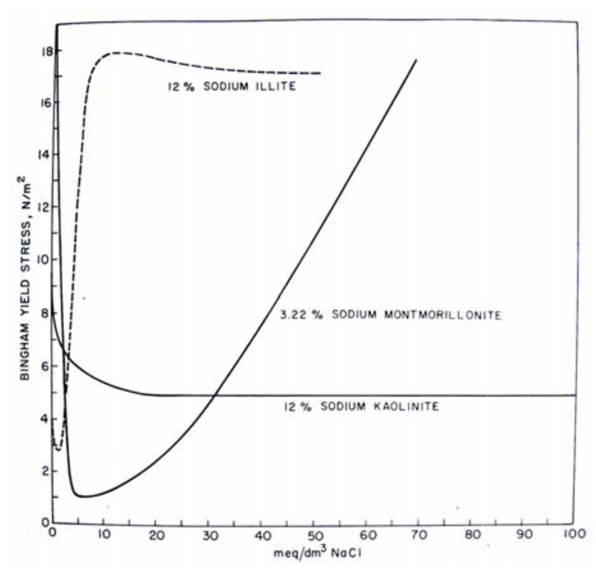


Fig. 29 – Contraintes d'écoulement de 3 suspensions d'argiles (kaolinite, montmorillonite, illite) en fonction de la quantité de sel NaCl. Le pH n'est pas indiqué. D'après Van Olphen (1963). On note que le comportement de la kaolinite correspond à celui observé par Rand et Melton (1977) à pH acide (Fig. 41).

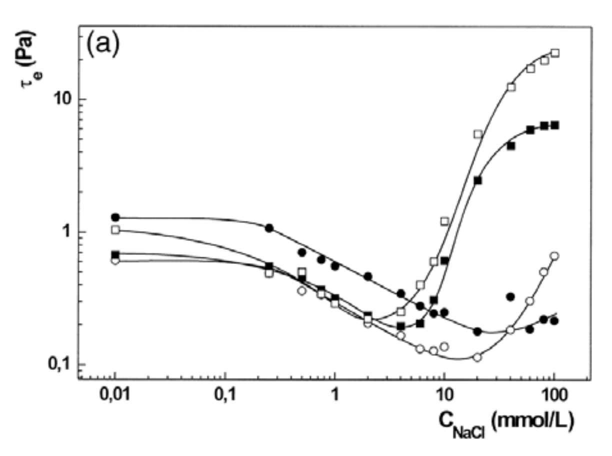
Effet du sel

L'idée centrale à retenir est que le maximum de viscosité des argiles ne correspond pas à un maximum d'interactions attractives (comme dans le cas des oxydes), mais à une attraction bord-face corrélée à une répulsion face-face qui mène à une structure de type château de carte. Si le bilan devient attractif entre les faces, la structure en château de carte s'effondre et la viscosité baisse. L'évolution de la viscosité en fonction du pH peut s'expliquer par ces changements de microstructures. Il en est certainement de même pour l'évolution de la viscosité à un pH donné en fonction de la quantité de sel (NaCl) ou d'un autre électrolyte (**Van Olphen, 1963 ; Abend et Lagaly, 2000 ; Tombacz et Szekeres, 2004 ; Tombacz et Szekeres, 2006 ; Rand et Melton, 1977**).

Première interprétation de Van Olphen

Van Olphen (1963) fut le premier à interpréter les variations de viscosité et de contrainte d'écoulement des argiles en fonction de différents modes d'association entre bords et faces des particules d'argile. Le seuil d'écoulement d'une boue de montmorillonite sodique (Fig. 29) en fonction de la concentration en sel varie de la manière suivante :

1. haute viscosité en l'absence de sel
2. chute de la viscosité pour de faibles ajouts de sel
3. pic de viscosité lorsque la teneur en sel augmente
4. nouvelle baisse de la viscosité pour de très fortes teneurs en sel (non représentée sur la Fig. 29)



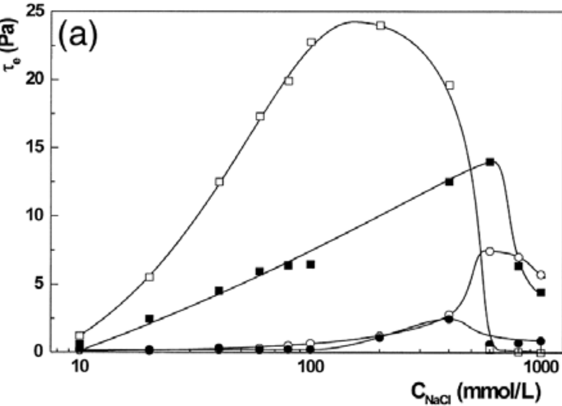


Fig. 30 – Contraintes d'écoulement de différentes suspensions de montmorillonite-Na (2% w/w) en fonction de la quantité de sel NaCl. Haut : faibles concentrations en sel. Bas : fortes concentrations en sel. D'après Abend et Lagaly (2000).

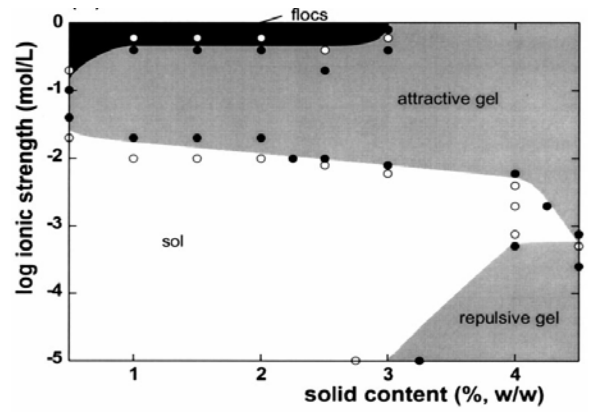


Fig. 31 – Diagramme de transition de phase sol-gel d'une montmorillonite sodique à pH 6,5 en fonction de la teneur en argile et de la concentration en sel (force ionique). Lorsque la teneur en argile est faible, les suspensions diluées obtenues se présentent soit sous la forme d'une suspension stable, notée sol, soit sous la forme d'un sédiment, noté flocs. Lorsque la teneur en argile est suffisante, les suspensions concentrées obtenues forment des gels, présentant des propriétés élastiques importantes (Fig. 32). A une teneur en argile donnée, la phase dans laquelle se trouve la suspension dépend de la quantité de sel. Il est étonnant de remarquer que lorsque la teneur en sel est minimale et que les particules se repoussent, il se forme des *gels répulsifs*. D'après Abend et Lagaly (2000).

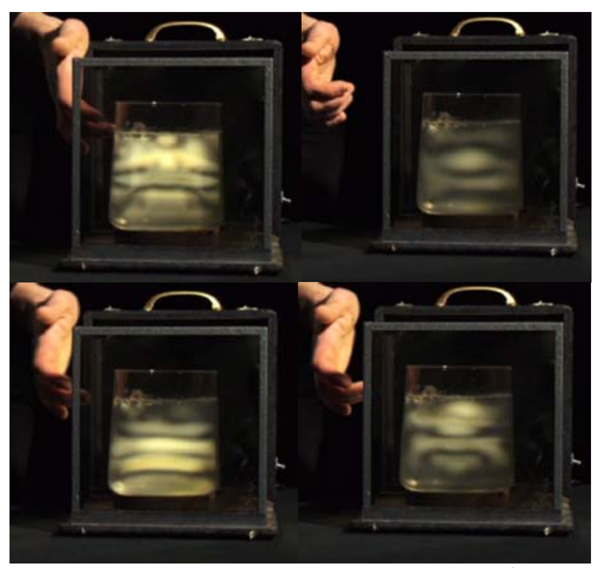


Fig. 32 – Mise en évidence de l'élasticité d'un gel de laponite (argile 2 :1 synthétique gonflante) dans un faisceau de lumière polarisée. L'onde de choc est rendue visible car la compression locale du réseau aligne les particules en formation de type en bande qui diffracte la lumière.

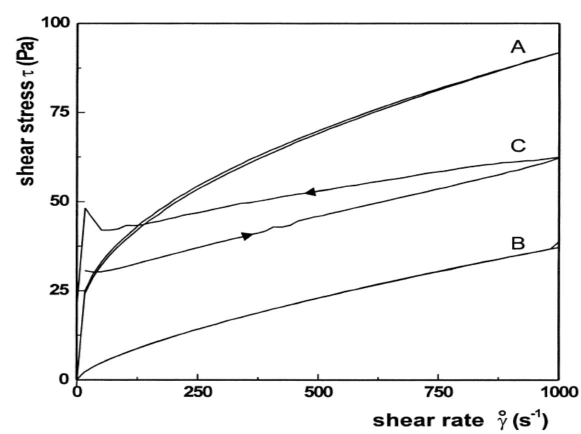


Fig. 33 – Contraintes de cisaillement en fonction de la vitesse de déformation pour des suspensions de montmorillonite-Na (4,5% w/w) pour 3 concentrations en sel différentes. A : 1 mmol/l NaCl (gel répulsif). B : 10 mmol/l NaCl (état dispersé). C : 400 mmol/l NaCl (gel attractif). D'après Abend et Lagaly (2000).

Le pH n'est pas précisé, mais Van Olphen (1963) considère que les bords sont chargés positivement. Voici son raisonnement :

1. En l'absence d'électrolytes, les couches diffuses des bords et des faces sont suffisamment bien développées pour empêcher l'association des particules sous l'effet des forces de Van der Waals. Toutefois, grâce aux charges opposées des bords et des faces, des liaisons bord-face se forment : la viscosité et le seuil d'écoulement sont élevés.
2. En présence d'une faible quantité de sel, les deux couches diffuses sont comprimées. Les attractions bord-face et les répulsions face-face diminuent simultanément. La structure en château de carte s'effondre et la contrainte d'écoulement est considérablement réduite.
3. Lorsque la quantité de sel dans la suspension augmente encore, les couches diffuses sont comprimées davantage. Les forces de Van der Waals entre bords et faces accroissent ce qu'il reste de l'attraction de charges opposées, et l'équilibre entre l'attraction bord-face et la répulsion face-face devient à nouveau favorable à la formation d'une structure en château de carte.
4. A très forte concentration en sel, le seuil d'écoulement diminue à nouveau, en raison de la formation de liaisons face-face.

La 2ème et la 3ème assertion semblent contradictoires, dans la mesure où la même cause (la compression des couches diffuses), produit des effets opposés (la rupture puis la reconstruction de la structure en château de carte).

Gel répulsif

Abend et Lagaly (2000) étudient les comportements visco-élastiques de plusieurs montmorillonites sodiques purifiées en fonction de la concentration en sel (NaCl) à pH 6,5 (Fig. 30). Ils introduisent un autre raisonnement que celui de Van Olphen à partir d'une nouvelle notion : celle de *gel répulsif*.

1. En solution extrêmement diluée en sel (concentrations de NaCl inférieures à 1 mmol/L - Fig. 30), les feuillets individuels ou les paquets de quelques feuillets sont entourés d'une couche diffuse épaisse de contre-ions et se repoussent les unes les autres. A partir de 1% de montmorillonite environ, les répulsions entre particules et l'épaisseur de la couche diffuse sont telles qu'elles limitent les mouvements de translation et de rotation des particules, qui présentent alors un certain degré d'orientation parallèle : un seuil d'écoulement apparaît. A partir de 3-3,5% de montmorillonite, le mélange s'épaissit et se présente sous la forme d'un gel : au repos, des propriétés élastiques apparaissent. Ce type de gel, totalement contre-intuitif, est appelé *gel répulsif*. La nature répulsive de ce gel est confirmée par le fait que les suspensions diluées, à pH et concentration en sel équivalents, restent stables et ne floculent pas.
2. Lorsque de faibles quantités de sel sont ajoutées (entre 5 et 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), le seuil d'écoulement et la viscosité décroissent, en raison de la compression de la couche diffuse : les particules peuvent à nouveau se mouvoir les unes par rapport aux autres et le mélange se fluidifie (le seuil d'écoulement, la viscosité et l'élasticité diminuent).
3. Si la quantité de sel augmente encore (au-delà de 10 mmol/L de NaCl - Fig. 30), un gel se forme à nouveau, qui conduit à l'augmentation du seuil d'écoulement, de la viscosité et du module d'élasticité. La formation de ce nouveau gel est sans doute liée à l'apparition d'interactions attractives de type bord-face, tandis que les interactions entre les faces reste répulsives : une structure en château de carte se forme. Toutefois Abend et Lagaly (2000) ne trouvent pas d'explication claire à propos de la formation des liaisons bord-face.
4. Si la quantité de sel augmente encore, les répulsions entre faces finissent par devenir attractives. Le réseau de particules est contracté et rompu, des agrégats distincts se forment.

Avec la disparition du gel attractif, le seuil d'écoulement, la viscosité et le module élastique baisse à nouveau.

Un flou existe dans le raisonnement de **Abend et Lagaly (2000)** lié au pH (6,5) auquel sont réalisés les mesures de viscosité et de contrainte d'écoulement. A ce pH, il est difficile de savoir si les bords sont négatifs, positifs ou neutres, car la position exacte du PIE_{bord} n'est pas clairement définie. La nature des liaisons bord-face fait ainsi l'objet de nombreuses hypothèses dans l'article de **Abend et Lagaly (2000)**. Une question délicate est de savoir, dans le cas où les bords seraient négativement chargés, pourquoi l'ajout de sel crée une situation attractive entre bords et faces négatifs avant qu'une même situation attractive soit opérante entre les faces négatives.

En revanche, les différences entre les propriétés du gel répulsif et du gel attractif sont clairement visibles sur la Fig. 33. Les courbes d'écoulement du gel répulsif ne montrent aucune hystérésis (courbe A), alors que l'hystérésis est importante pour le gel attractif (courbe C). Ce dernier présente donc un caractère thixotrope marqué. Il possède également un seuil d'écoulement plus important. Le seuil d'écoulement traduit la résistance de la structure de particules interconnectées, qui finit par se rompre en agrégats de plus en plus petits au fur et à mesure que l'écoulement s'intensifie, ce qui lui confère un caractère rhéofluidifiant. Lorsque la vitesse de cisaillement diminue, le gel attractif ne se reforme pas instantanément, d'où son caractère thixotrope : pour une même vitesse de cisaillement, il est plus fluide à la montée qu'à la descente. Pour des concentrations en sel situées entre le gel répulsif et le gel attractif (courbe B), la boue beaucoup moins visqueuse présente un écoulement presque newtonien. Le caractère non thixotrope du gel répulsif (courbe A) traduit l'absence de réseau interconnecté entre particules. Son caractère répulsif est par ailleurs confirmé par le fait que l'ajout de dispersant augmente son seuil d'écoulement et son élasticité.

Débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords

Tombacz et Szekeres (2004) remarquent que des montmorillonites et des kaolinites sodiques à pH 4 ne coagulent pas en l'absence de sel (Fig. 34). A ce pH, ces deux argiles présentent pourtant des surfaces chargées positivement (bords pour les montmorillonite, bords et faces octaédriques pour les kaolinites) : elles devraient donc s'agréger et coaguler. Mais la coagulation ne se produit qu'au-delà d'une très faible concentration en sel : de l'ordre de 10 mmol/l pour la montmorillonite et de 1 mmol/l pour la kaolinite. Pour expliquer ce résultat, **Tombacz et Szekeres (2004)** font appel à une notion introduite par **Secor et Radke (1985)** : le débordement de la couche diffuse des faces sur celle des bords (Fig. 35 **et** Fig. 36). En l'absence d'électrolyte, la couche diffuse des bords positifs est masquée par l'atmosphère très étendue de contre-ions des faces négatives. A pH acide, tout se passe comme si les particules était intégralement chargées négativement : elles restent dispersées. Lorsque la concentration en sel augmente, les couches diffuses sont comprimées et celles des bords positifs émergent : des liaisons bord-face se forment et les particules coagulent.

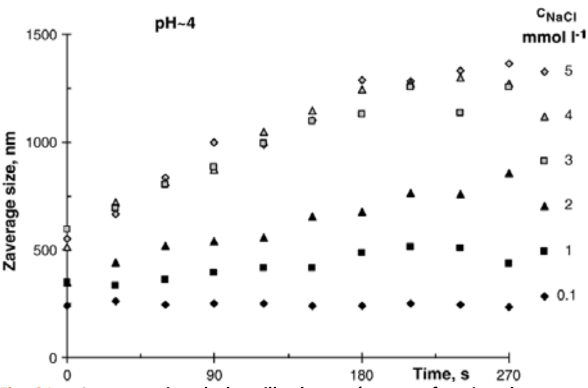


Fig. 34 – Augmentation de la taille des agrégats en fonction du temps, mesurée par diffusion dynamique de la lumière, pour des suspensions de kaolinite à pH 4 tracées pour différentes teneurs en sel. Pour la plus faible concentration en sel (0,1 mmol/l) la taille des agrégats n'évolue pas, alors que les bords chargés positivement devraient être attirés par les faces négatives. D'après Tombacz et Szekeres (2006).

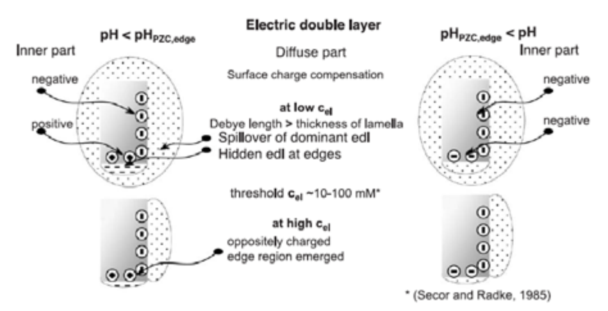


Fig. 35 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'un feuillet de montmorillonite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2004).

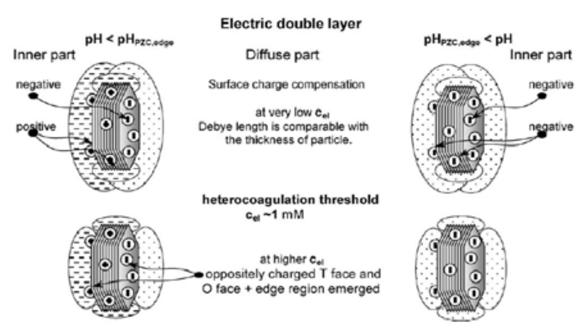


Fig. 36 – Représentation schématique des doubles couches dominantes et cachées autour d'une plaquette de kaolinite en fonction du pH et de la concentration en électrolyte. A pH acide, en dessous d'une certaine concentration en sel, les charges positives sont « invisibles ». D'après Tombacz et Szekeres (2006).

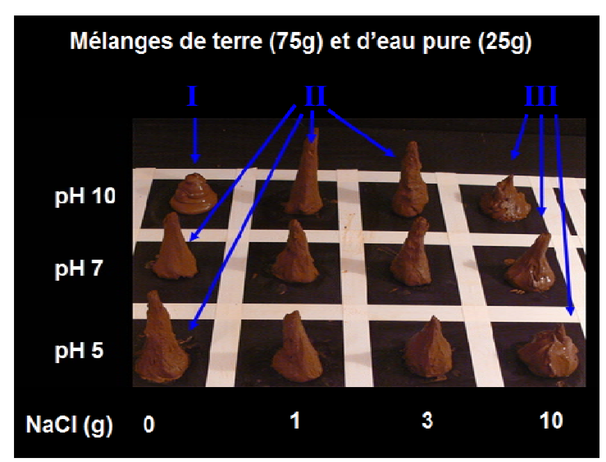


Fig. 37 - Représentation schématique de l'évolution de la viscosité pour 3 pH différents d'une boue de terre à pisé du Dauphiné (France) tamisée à 200 microns, en fonction de la quantité de sel NaCl ajoutée. Chaque boue est un mélange de 75 g de terre sèche et de 25 g d'eau pure auquel ont été ajouté 0, 1, 3 ou 10 g de sel. En bleu sont représentés les types d'agrégation correspondants : dispersé de type I, agrégé de type II (château de carte), agrégé de type III (en bande).

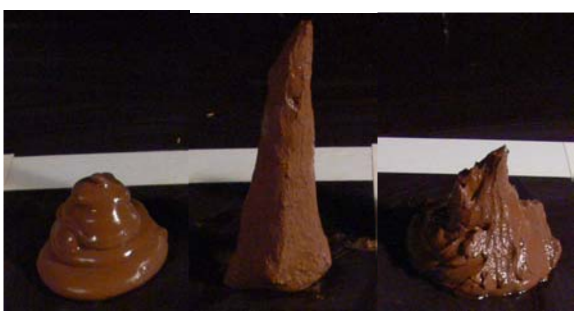


Fig. 38 – Gros plan sur les cases pH 10 – 0 g NaCl, pH 10 – 1 g NaCl, pH 10 – 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.



Fig. 39 – 3 états de dispersion correspondant aux 3 images de la figure précédente. Gros plan sur les cases pH 10 – 0 g NaCl, pH 10 – 1 g NaCl, pH 10 – 10 g NaCl du tableau de la figure précédente.

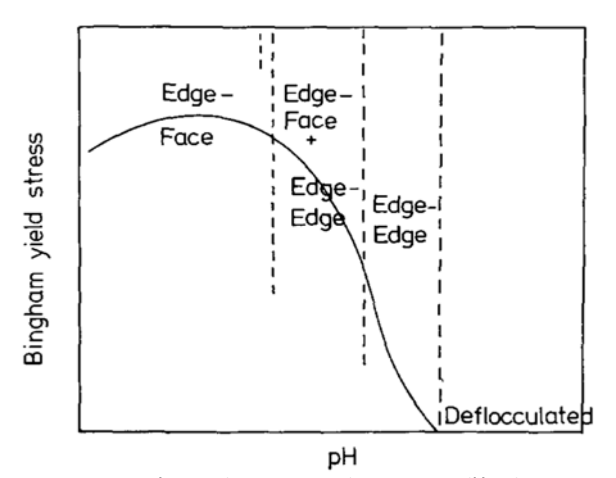


Fig. 40 – Interprétation des variations de contrainte d'écoulement en fonction du pH, basée sur l'existence de liaisons bord-face et de liaisons bord-bord. D'après Rand et Melton (1977).

Il est intéressant d'analyser le raisonnement de **Abend et Lagaly (2000)** à la lumière des résultats de **Tombacz et Szekeres (2004, 2006)**.

1. Si à pH 6.5, les bords des montmorillonites sont légèrement positifs, on comprend mieux l'existence d'un gel répulsif en l'absence de sel : les bords positifs ne peuvent pas se lier aux faces négatives car ils sont masqués par la couche diffuse très épaisse des faces.
2. De faibles ajouts de sel libèrent les particules du gel répulsif mais ne suffisent pas pour faire « apparaître » les bords positifs : la viscosité chute.
3. Lorsque la quantité de sel augmente encore, la couche diffuse des faces est suffisamment comprimée pour que les bords positifs émergent : la viscosité augmente.
4. La viscosité rechute pour de très grandes concentrations en sel lorsque le bilan entre faces devient attractif.

Comportement d'une terre naturelle

L'existence de gels répulsifs est peu probable pour des terres naturelles, puisque l'existence de ces derniers est conditionnée par un degré de pureté et une quasi-absence d'électrolytes dans la solution, incompatibles avec les systèmes impurs souvent riches en ions multivalents que constituent les terres à bâtir. Sur la **Fig. 37** sont représentées, de manière schématique et grossière, les différences de consistance de quelques boues de terre à pisé du Dauphiné tamisée à 200 microns et à teneur en eau identique (75 g de terre pour 25 g d'eau pure) en fonction de la quantité de sel NaCl pour 3 pH différents. Pour une faible quantité de sel (pH 10 - 1 g NaCl), il y a attraction bord-face et répulsion face-face (agrégation de type château de carte) : l'effet est le même que pour une faible quantité de HCl (pH 5 – 0 g de sel – voir aussi **Fig. 9**). La viscosité est maximale. Une plus grande quantité de sel (pH 10 - 3 et 10 g NaCl) induit une attraction face-face et l'effondrement de la structure en château de carte : l'effet est le même que pour une grande quantité de HCl (pH 2,7 sur **Fig. 9**), la viscosité diminue. La boue est « liquide » mais fortement agrégée. A l'œil nu, on peut discerner des « grumeaux » (pH 10 – 10g NaCl sur **Fig. 38**) et la boue est beaucoup moins onctueuse que dans l'état dispersé (pH 10 - 0 g NaCl sur **Fig. 38**). On observe également de l'eau qui « dégorge » à la base de la boue très salée (pH 10 – 10g NaCl sur **Fig. 38**), comme si elle était expulsée des agrégats d'argile trop compacts. Les 3 boues de la **Fig. 38** possèdent 3 microstructures différentes représentées sur la **Fig. 39** : état dispersé en l'absence de sel, agrégé en château de carte en présence de sel, agrégé compact pour des très fortes teneurs en sel.

Hypothèse de la liaison bord-bord et détermination du PCN_{bord}

Le seuil d'écoulement dépend du nombre de liaisons entre particules et de l'énergie nécessaire pour briser chacune de ces liaisons. Une modification de l'un de ces deux paramètres entraîne une variation de ce seuil d'écoulement. L'étude du seuil d'écoulement permet ainsi d'établir des hypothèses sur la nature des liaisons en fonction du pH et de la concentration en sel. **Rand et Melton (1977)** partent du constat que les liaisons face-face ne peuvent exister en dessous d'une forte concentration en sel et font l'hypothèse de l'existence de liaisons bord-bord. Il est important de remarquer que le raisonnement de **Rand et Melton (1977)**, présenté dans ce qui suit, se fonde sur l'idée de plaquettes de kaolinite chargées négativement à la fois sur les faces tétraédriques et sur les faces octaédriques qui prédominait à l'époque. Ce raisonnement demeure pourtant intéressant.

Pour de faibles teneurs en sel, les variations du seuil d'écoulement de la kaolinite en fonction du pH peuvent être expliqués par 3 états de dispersion ne faisant pas intervenir la liaison face-face (Fig. 40) :

1. aux pH inférieurs au Point de Charge Nulle des bords (PCN_{bord}), les liaisons sont de type bord (+) –face (-).
2. au voisinage du PCN_{bord}, les liaisons sont de type bord-bord (coagulation entre surfaces non chargées).
3. aux pH supérieurs au PCN_{bord}, les particules se repoussent et sont dispersées.

A pH acide, l'attraction électrostatique entre bords positifs et faces négatives permet aux particules de se rapprocher suffisamment pour que les forces de Van der Waals deviennent également opérantes et s'ajoutent à la première. Ainsi, l'énergie nécessaire pour briser une liaison de ce type est sans doute supérieure à celle d'une liaison de type bord-bord, qui se forme au voisinage du PCN_{bord} et pour laquelle la force attractive provient uniquement des forces de Van der Waals. Lorsque la structure en château de carte de type bord-face est pleinement déployée, le seuil d'écoulement est supérieur à celui d'une structure en château de carte de type bord-bord qui prédomine aux pH voisins du PCN_{bord}.

Lorsque la teneur en sel augmente, et tant qu'elle ne dépasse pas la concentration critique de coagulation des faces, les couches diffuses des bords et des faces sont comprimées simultanément. Cette compression a 3 conséquences :

1. La répulsion diminue entre surfaces de même charge et les particules peuvent se rapprocher à des distances suffisamment faibles pour que les forces attractives de Van der Waals prennent le dessus. A pH basique, des liaisons de type bord (-) – bord (-) se forment, tandis qu'à pH acide se forment des liaisons de type bord (+) – bord (+).
2. L'attraction diminue entre surfaces de charges opposées (cf. p°X) : à pH acide, les liaisons bord (+) – face (-) se défont.
3. L'interaction attractive entre surfaces non chargées reste la même (absence de couche diffuse) : au PCN_{bord}, les liaisons bord-bord restent stables.

Ces 3 effets favorisent tous la formation de liaisons bord – bord au détriment de la liaison bord-face ou de la défloculation des particules. La structure s'uniformise et, avec elle, le seuil d'écoulement : les courbes tracées pour différents pH se rejoignent au fur et à mesure que la teneur en sel augmente (Fig. 41). Si ces mêmes courbes sont tracées pour différentes concentrations en sel en fonction du pH (Fig. 42), elles se coupent au PCN_{bord}. Ainsi, selon l'hypothèse de **Rand et Melton (1977)**, l'étude des variations de la contrainte d'écoulement en fonction du pH et de la teneur en sel permettent de résoudre une énigme cruciale : le Point de Charge Nulle des bords. Rand et Melton 1977 déterminent ainsi pour la kaolinite utilisée un PCN_{bord} de 7,3 (Fig. 41 et Fig. 42). Cette valeur est la même que celle déterminée de manière théorique par **William et William (1978)** (cf. p.X). Il serait particulièrement intéressant de reproduire l'expérience avec d'autres kaolinites ainsi que d'autres variétés minéralogiques d'argile. Si ces expériences étaient concluantes, cela signifierait que **Rand et Melton 1977** ont mis au point la première méthode de détermination expérimentale du PCN_{bord} des argiles. Il est important de rappeler que le PCN_{bord} (ou PIE_{bord}) est une notion fondamentale pour comprendre la rhéologie des systèmes argileux, aussi centrale que le PCN des oxydes : il n'existe toujours pas de consensus sur cette question, comme en témoignent la dispersion des valeurs proposées dans la littérature (cf. p.X).

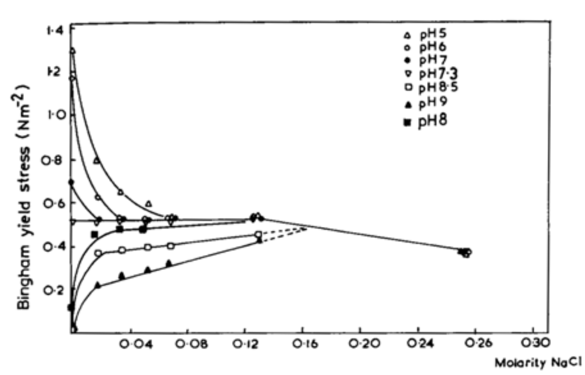


Fig. 41 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction de la concentration en sel tracés pour différents pH. D'après Rand et Melton (1977).

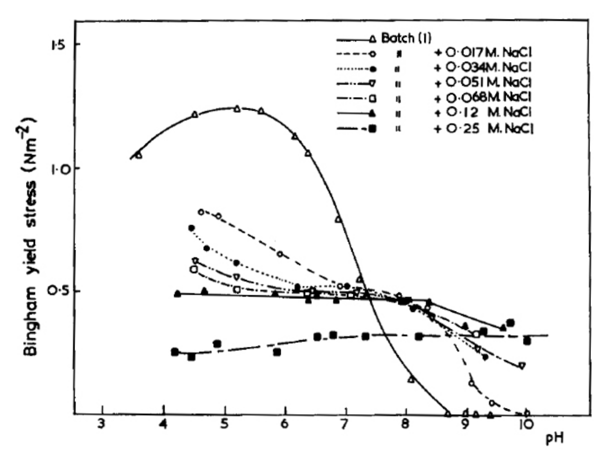


Fig. 42 – Contrainte d'écoulement de suspensions de kaolinite-Na en fonction du pH tracés pour différentes concentrations en sel. D'après Rand et Melton (1977).

3.3. Interactions argile-oxyde

En 1990, dans la préface de *Soils colloids and their associations in aggregates*, (De Boodt et al., 1990) Stéphane Hénin, grand agronome français du XX[ème] siècle, déclare :

> *Selon moi, la compréhension que nous avons des associations oxyhydroxydes de fer-argiles est encore largement insuffisante, et la même chose peut être dite pour les autres associations des colloïdes du sol. Mon espoir est que désormais les spécialistes de la chimie des colloïdes du sol étudient avec plus d'énergie les détails des mécanismes d'interactions entre les constituants des différents colloïdes du sol.*

20 ans plus tard, le message a malheureusement été peu suivi. Les études concernant l'association des argiles et des oxydes dans les sols sont encore disparates (**Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987**). Cette question peut toutefois être élargie au problème de l'association de deux colloïdes aux propriétés de surface opposées (**Islam et al., 1995**). Que se passe t'il exactement lorsque des particules positivement chargées sont mélangées avec des particules négativement chargées ? En première approche, la réponse semble simple et immédiate : elles s'agrègent. Pourtant cette coagulation à l'échelle microscopique entre particules de charges opposées, appelée *hétéocoagulation*, peut conduire à des effets macroscopiques totalement différents selon que ces particules sont de même taille ou de taille différente (**Fig. 43**). Un mélange de particules de même taille et de charges opposées, en proportions équivalentes, coagulent et forment des suspensions instables. Dans les mêmes conditions des particules de même nature mais de tailles différentes peuvent produire un résultat inverse. Si les plus fines particules enrobent totalement les plus grosses, elles imposent leurs charges électriques de surface. Les suspensions des nouveaux *hétéroagrégats* ainsi formés peuvent être stables aux pHs où les plus fines particules, seules, sont stables. Ainsi de grandes plaquettes d'argile mélangées à de petits oxydes de fer donneront des matériaux très différents que de petites plaquettes d'argile mélangées à de grands oxydes de fer. Dans ce domaine, il n'est donc pas possible de généraliser des comportements rhéologiques à partir d'une simple analyse minéralogique des constituants en présence et de leurs proportions relatives. Il arrive fréquemment que dans les sols, des nanoparticules, telles que les oxydes de fer, les allophanes et les imogolites, forment des revêtements sur les plaquettes d'argile. Les charges permanentes des argiles sont alors masquées, et les propriétés de surfaces sont essentiellement régies par les charges variables des particules recouvrantes (**Fig. 44**). Les sols concernés par ce phénomène sont les sols tropicaux, riches en oxydes de fer et d'aluminium, mais aussi les andosols et les podsols. Les propriétés de ces sols sont si différentes des sols des régions tempérés qu'ils sont aujourd'hui regroupés sous le qualificatif de *sols à charges variables* (**Qafoku et al., 2004 ; Yu, 1997 ; Theng, 1980**), par opposition aux *sols à charges permanentes*. Les effets macroscopiques seront également différents si les plus fines particules, en proportion trop faible, ne recouvrent que partiellement la surface des plus grandes (**Fig. 45** et **Fig. 46**). La surface des particules formées présente alors des zones chargées négativement juxtaposées avec des zones chargées positivement : le système flocule. Le champ des possibles est encore élargi lorsque la charge des deux particules, ou de l'une d'entre elles, varie avec le pH. L'ajout de sel peut également avoir un effet important d'une part en diminuant l'intensité des forces attractives entre particules de charges opposées et d'autre part en augmentant l'attraction entre particules de même charge. En d'autres termes, le sel tend à inverser les interactions. Les concepts de base des mécanismes d'hétérocoagulation peuvent servir de point de départ pour comprendre le comportement de duos de colloïdes naturellement présents dans la terre : argile-oxyde, argile-macromolécule, oxyde-macromolécule. D'autre part, dans la mesure où les argiles présentent des faces aux propriétés de surface opposées sur un même cristal, elles constituent, à elles seules, un cas particulier d'hétérocoagulation.

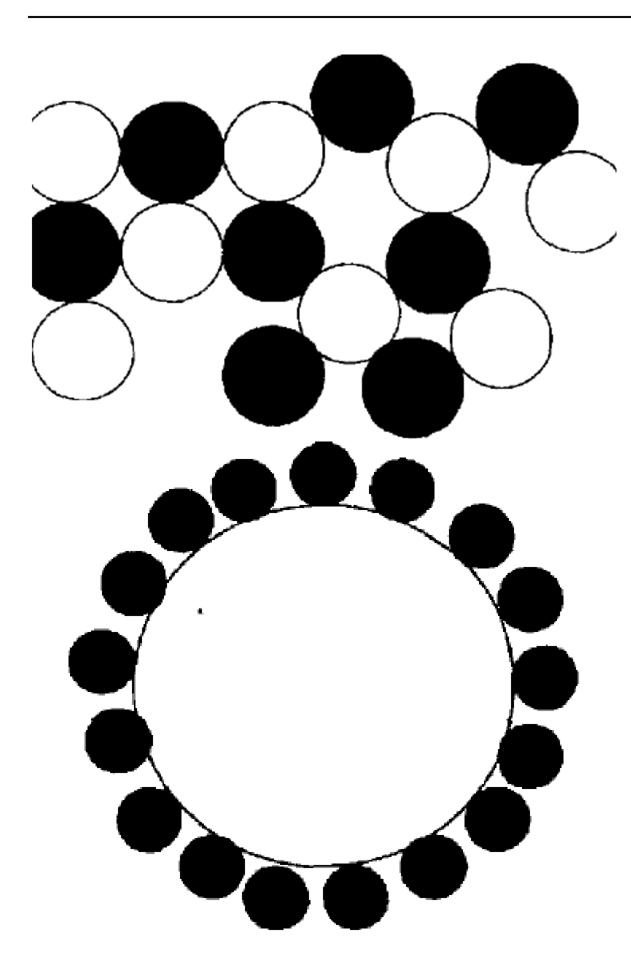


Fig. 43 – Des particules de charges opposées coagulent et forment des suspensions instables lorsqu'elles sont mélangées en même proportion. Dans les mêmes conditions, des particules de même nature mais de tailles très différentes peuvent former des suspensions stables : les plus fines recouvrent les plus grosses, et les particules composites obtenues se repoussent. D'après Islam et al. (1995).

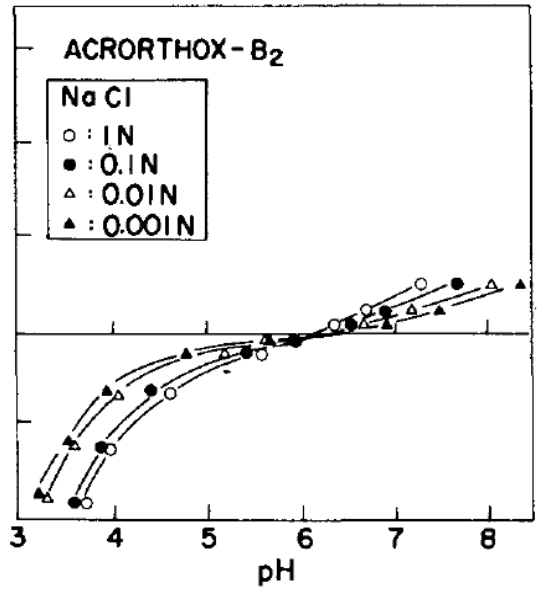


Fig. 44 – La détermination expérimentale du Point de Charge Nulle d'une suspension d'argile est impossible car les courbes de titration potentiométrique ne se coupent pas (cf. p°X et Y). Pourtant, ce sol tropical, riche en oxyde de fer, présente un Point d'Effet de Sel Nul (cf. p°X), vers pH 6. Il se comporte comme une suspension d'oxydes, et non plus comme une suspension d'argile. Ces sols sont qualifiés de *sols à charges variables*, par opposition aux *sols à charges permanentes* des régions tempérés. D'après Van Raij et Peech (1972).

Généralités sur l'hétérocoagulation

La plupart des travaux réalisés sur la matière colloïdale ont traité le cas des dispersions ne contenant qu'une sorte de particule. Pourtant, la majorité des dispersions que l'on trouve dans la nature, ou qui sont utilisées pour diverses applications, sont des mélanges de particules dont la composition, la forme, la taille et les propriétés de surfaces sont différentes. Le terme *hétéroaggregation* (**Islam et al., 1995**) est employé pour désigner l'instabilité de ces dispersions colloïdales constituées de plus d'un type de particules. Les interactions se produisent plus efficacement entre des particules lorsque les surfaces sont différentes, que lorsque les particules sont du même type, qui est le phénomène d'*homoagrégation* ou *homocoagulation*. *Hétéroagrégation*, *hétéroassociation*, *hétérofloculation* et *hétérocoagulation* sont les termes utilisés dans la littérature scientifique pour décrire les systèmes mixtes. *Hétérocoagulation* est généralement utilisé pour désigner un contact permanent et irréversible entre particules. *Hétérofloculation* et *hétéroassociation* désignent une association temporaire et réversible, et *hétéroagrégation* est un terme général appliqué à l'agrégation de particules. Cette terminologie n'est pas suivie de manière stricte dans la littérature scientifique, et la plupart du temps le terme *Hétérocoagulation* est utilisé dans un sens général.

Dans un système contenant deux types de particules A et B, il existe trois types d'interactions : celles entre particules de même type (A-A et B-B) et celle entre particules de type différent (A-B). La théorie DLVO n'étant pas adaptée pour prédire l'évolution de ces systèmes, **Hogg, Healy et Fuerstenau (1966)** ont développé une théorie plus applicable, appelée modèle HHF. Les mélanges d'oxydes de charges opposées furent parmi les premiers systèmes étudiés. On a d'abord cru qu'ils constituaient des systèmes idéaux pour confirmer la théorie, avant que l'on découvre que des phénomènes de dissolution partielle de l'une des particules et de reprécipitation sur l'autre particule perturbaient les prédictions. Ainsi de nombreux auteurs suggèrent désormais l'utilisation de sphères de latex à charge variable, qui peuvent être produites sous la forme de particules monodisperses de taille choisie, qui peuvent présenter des Points de Charges Nulles différents et enfin qui sont beaucoup moins sensibles aux phénomènes de dissolution que les oxydes. Leurs suspensions constituent ainsi des systèmes modèles parfait pour faire le lien entre la théorie et l'expérience.

Comme cela a été évoqué précédemment, lorsque des particules possèdent des tailles similaires, les particules de charges opposées forment de gros agrégats irréguliers. Mais si la différence de taille est importante, les plus petites particules s'adsorbent sur la surface des plus grandes, et lorsque toute la surface est recouverte, les plus grandes particules deviennent similaires aux plus petites et le système mixte imite les propriétés des plus petites. Lorsque deux particules enduites des plus petites entrent en collision à cause du mouvement brownien, elles rebondissent et restent libres, formant des *hétéroagrégats* stables. Deux types d'interactions sont à considérer dans la formation de ces hétéroagrégats. La première est l'interaction attractive attendue entre particules de charges opposées. La deuxième est l'interaction répulsive latérale entre les petites particules adsorbées. Cette interaction latérale définit le degré de recouvrement : plus cette répulsion est forte, plus le nombre de particules adsorbées est faible. En augmentant la concentration en sel, il est possible d'augmenter la concentration de particules adsorbées par unité de surface.

Cela laisse envisager de nombreuses possibilités pour modifier la charge de surface de ces hétéroagrégats, et par conséquence, la stabilité globale du système.

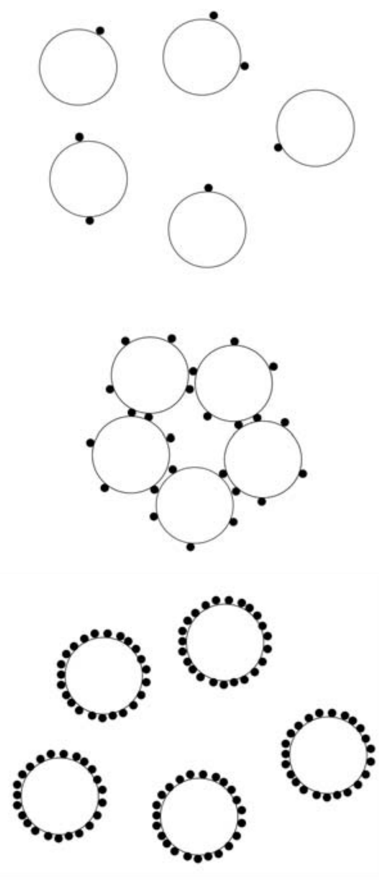


Fig. 45 – Représentation schématique de l'influence de la proportion de fines particules dans un mélange de grosses et petites particules de charges opposées. En haut : lorsque la proportion de petites particules est extrêmement faible, leur adsorption sur les plus grosses n'est pas suffisante pour neutraliser leur charge et le système reste stable. Au milieu : au-delà d'une certaine proportion de fines particules, le système est déstabilisé et les particules coagulent. En bas : si la proportion de fines particules augmente encore, les plus grosses sont totalement recouvertes et le système est stable à nouveau.

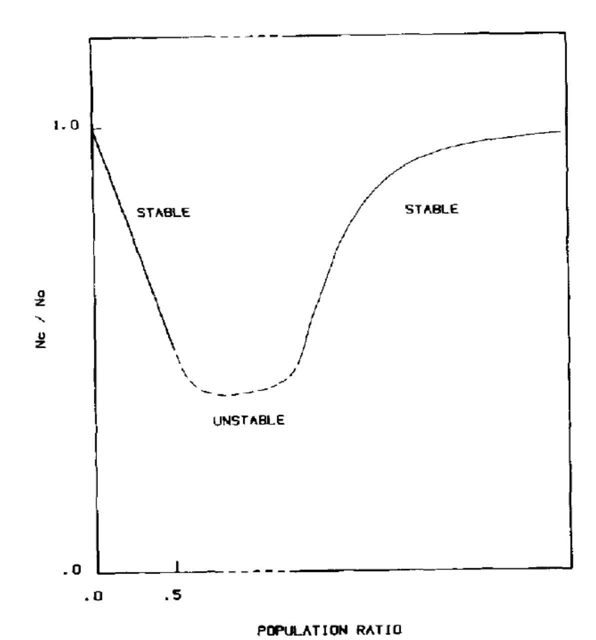


Fig. 46 – Evolution de la stabilité de suspensions mixtes de petites et de grosses particules de charges opposées en fonction de leurs proportions relatives. D'après Dumont et al. (1990b).

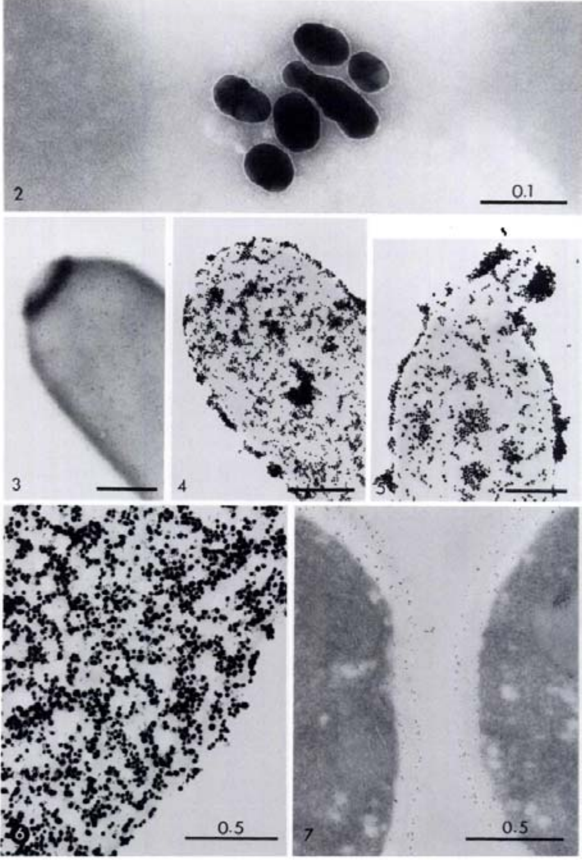


Fig. 47 – Exemple d'utilisation d'or colloïdal pour l'étude des propriétés de surface des cellules. D'après Horisberger et Rosset (1977). 2 - Particules d'or colloïdal de 30 nm de diamètre environ recouverte d'une fine couche de protéine (concanavaline), qui apparaît sous la forme d'une ligne claire. 3, 4 et 5 – Mêmes particules d'or recouvertes de cette protéïne qui s'adsorbent sur les parois cellulaires en raison de l'affinité avec un polysaccharide (mannane) présent à la surface. 6 – Adsorption d'or colloïdal sur un globule rouge.

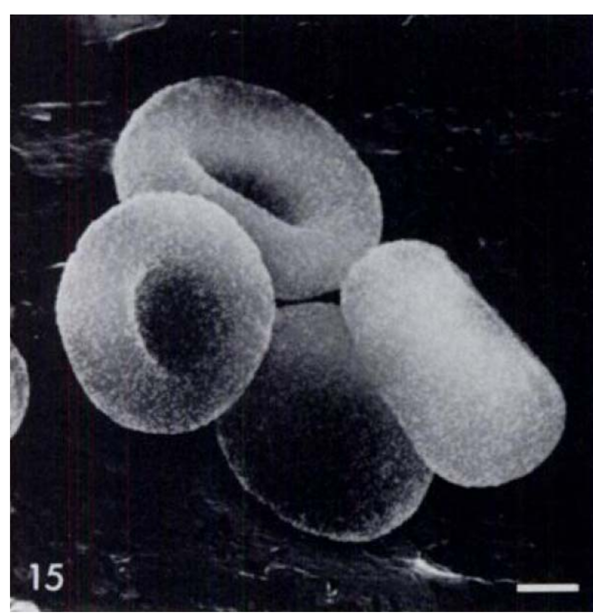


Fig. 48 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de globules rouges et permettent de visualiser leur morphologie. Les nanoparticules sont recouvertes d'une couche moléculaire d'anticorps (agglutinine) présentant une affinité marquée pour les parois des globules rouges. D'après Horisberger et Rosset (1977).

Exemples de systèmes hétérocoagulés

Or colloïdal

Marqueur biologique

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or colloïdal est une technique largement répandue en biologie pour observer des cellules et tissus en Microscopie Electronique à Balayage ou à Transmission (Horisberger et Rosset, 1977 ; Faulk et Taylor, 1971 ; Turkevich, 1985). Ce mécanisme d'hétérocoagulation est un moyen très puissant pour faire apparaître la forme des objets étudiés, mais aussi pour localiser sur la surface de ces objets des zones présentant des propriétés de surface particulières. Curieusement cette technique est peu utilisée pour mettre en évidence les différentes propriétés de surface des colloïdes minéraux du sol, tels que les argiles ou les oxydes, alors que Thiessen (1942) fut un des premiers à l'utiliser pour mettre en évidence les propriétés de surface hétérogènes de la kaolinite. L'intérêt de l'or colloïdal est sa forte densité électronique (Turkevich, 1985), qui le rend particulièrement visible en imagerie électronique. Dans l'eau, les particules d'or portent une charge négative de surface et leur stabilité est maintenue par répulsion électrostatique. L'or s'adsorbera donc préférentiellement sur les surfaces chargées positivement. Pour visualiser des sites de surfaces négatifs, il est possible de préparer des suspensions d'or colloïdal chargées positivement. L'or colloïdal peut être préparé sous la forme de particules monodispersées de diamètres choisis. Il est aussi possible de recouvrir ces nanoparticules d'or à l'aide de différents polysaccharides, protéines ou anticorps (Faulk et Taylor, 1971) et d'observer l'affinité entre ces macromolécules et différentes zones des parois cellulaires à étudier. L'or colloïdal est donc un outil puissant permettant d'avoir une visualisation directe des propriétés de surface d'une particule. Les images MET de la Fig. 47 montrent par exemple des nanoparticules d'or recouvertes d'une glycoprotéine appelée *concanavaline* présentant une grande affinité pour un polysaccharide appelé *mannane*. Les particules d'or s'adsorbent sur les parois de cellule où ce polysaccharide est présent. Un autre exemple en image MEB est montré sur la Fig. 48. L'agglutinine est un anticorps (protéine) qui, comme son nom l'indique, permet d'agréger des cellules ou des molécules organiques entre elles. Des nanoparticules d'or ont été recouvertes de cet anticorps. Elles s'adsorbent sur des globules rouges ce qui rend leur contour clairement visible à la fois en Microscopie Electronique à Transmission et en Microscopie Electronique à Balayage. Il serait intéressant d'utiliser ces techniques pour mieux comprendre l'affinité des argiles avec telle ou telle molécule, pour savoir précisément sur quelles faces cristallines ces molécules préfèrent se fixer, pour comprendre l'influence du pH ou de la force ionique sur ces interactions polymères-argiles, etc. Malheureusement, aucune expérience de ce type n'a été conduite avec les argiles.

Oxydes de fer

L'hétérocoagulation de nanoparticules d'or sur les oxydes de fer est étudiée pour deux raisons. Premièrement parce qu'au niveau géologique, l'or est souvent adsorbé sur les oxydes de fer dans les formations latéritiques. Deuxièmement parce que les nanoparticules d'or adsorbés sur des oxydes métalliques catalysent très efficacement certaines réactions, comme par exemple l'oxydation du monoxyde de carbone. L'hématite est considérée comme l'un des meilleurs supports. Enzweiler et Joekes (1992) ont étudié la coagulation de particules d'or négativement chargées sur l'hématite et la goethite à pH légèrement acide (5-6 environ). La Fig. 49 montre l'adsorption des particules d'or négativement chargées sur l'hématite positive. Le pH est de 6.2 et la concentration en électrolytes ($NaNO_3$) est de 0.01 M. La répartition de l'or est homogène puisque les nanoparticules sont attirées par la surface et se repoussent entre elles. La situation change radicalement lorsque la concentration en électrolyte est augmentée jusqu'à 0.1 M (Fig. 50). Les nanoparticules d'or coagulent entre elles plutôt que de s'adsorber à la surface des particules d'hématite. Lorsque la

concentration en sel augmente, l'atmosphère de contre-ions est comprimée à la fois sur les particules d'or et d'hématite. Le potentiel de Stern (potentiel zêta) diminue de +25 mV à +15 mV pour l'hématite et de -25 mV à -15 mV pour l'or. L'intensité de ces potentiels étant directement relié à l'intensité des forces attractives entre surfaces de charges opposées et à l'intensité des forces répulsives entre surfaces même charge, leur réduction a deux effets : l'énergie attractive entre l'or et l'hématite diminue, et l'énergie attractive entre les particules d'or augmente. Les énergies attractives calculées entre les nanoparticules d'or et l'hématite pour les deux concentrations en sel différentes sont tracées sur la Fig. 51. Le bilan des forces entre particules d'or et d'hématite, très attractif à 0.01 M de sel, devient presque indifférent lorsque la concentration est de 0.1 M. Inversement, le bilan énergétique entre surfaces de même charge augmente lorsque la concentration en électrolyte : la barrière énergétique baisse et le système passe d'un état répulsif à attractif. Cet exemple illustre ainsi un des concepts les plus importants de l'hétérocoagulation : de grandes quantité d'électrolytes peuvent renverser le phénomène d'hétérocoagulation entre particules chargées positivement et négativement. Le résultat est contre-intuitif puisque des surfaces négatives sont attirées par d'autres surfaces négatives plutôt que de s'adsorber sur des surfaces positives. Il est intéressant de regarder les systèmes argileux à la lumière de ce résultat. Plusieurs fois dans le chapitre précédent, ce même raisonnement a été utilisé pour expliquer la rupture de liaisons bord (+) – face (-) lorsque la concentration en sel augmente, au profit de liaisons face (-) – face (-) ou de liaisons bord (+) – bord (+). Les argiles, à pH acide, lorsque leurs bords sont positifs, sont des systèmes hétérocoagulés.

Kaolinite

Ces exemples d'hétérocoagulation utilisant l'or colloïdal ouvrent donc des perspectives non seulement pour l'étude des propriétés de surfaces des argiles et de leurs affinités avec différentes molécules mais aussi pour la compréhension des mécanismes d'interactions entre différentes faces des plaquettes d'argile. La charge des nanoparticules d'or colloïdal peut être utilisée pour adhérer sur les surfaces. Ainsi « décorées », ces surfaces peuvent être examinées avec un microscope électronique pour déterminer l'hétérogénéité de charge entre différentes faces cristallines. Dans ce but, **Thiessen (1942)** a utilisé des particules d'or chargées négativement et positivement et a montré que la charge des bords des plaquettes de kaolinite était différente de celle des faces (Fig. 52). Sur cette base, **Van Olphen (1963)** a bâti son premier raisonnement établissant un lien entre la nature des liaisons et le comportement rhéologique lorsque le pH et la force ionique varie. Par la suite plusieurs auteurs (cf. p°X) ont mis en doute le modèle de faces négatives et de bords positifs de la kaolinite, avant qu'il soit très récemment confirmé par mesure directe par microscopie à force atomique que la face octaédrique est chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu basique (**Gupta et Miller, 2010**). Ce résultat oblige à revoir de nombreuses interprétations énoncées sur la relation entre le type de liaison et la viscosité des suspensions de kaolinite. D'autre part, il y a contradiction entre l'image de **Thiessen (1942)**, parfaitement claire, et la mesure directe par AFM, indiscutable. Une hypothèse pourrait être que les bords et les faces octaédriques des plaquettes de kaolinite possèdent deux Points de Charge Nulle différents. Celui des faces étant plus bas que celui des bords, **Thiessen (1942)** aurait réalisé son expérience à un pH intermédiaire. Il serait utile aujourd'hui de reproduire l'expérience de **Thiessen (1942)** avec des suspensions de kaolinites et d'or préparées à différents pH, afin de lever le voile sur cette question et de confirmer les mesures AFM. Pour d'autres argiles, telle que la smectite, l'or colloïdal peut mettre en évidence par visualisation directe les subtiles propriétés de surface des bords, comme par exemple l'influence de la salinité sur le débordement de la couche diffuse des grandes faces qui masque les charges positives, comme cela a été suggéré par **Secor et Radke (1985)** et **Tombacz et Szekeres (2004).**

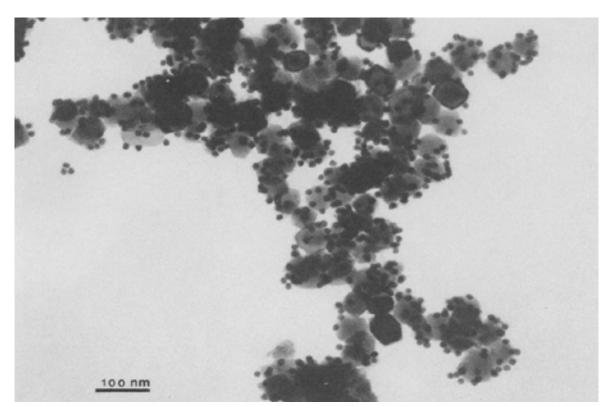


Fig. 49 – Image MEB de nanoparticules d'or colloïdal uniformément adsorbées à la surface de particules d'hématites. pH 6.2 - 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

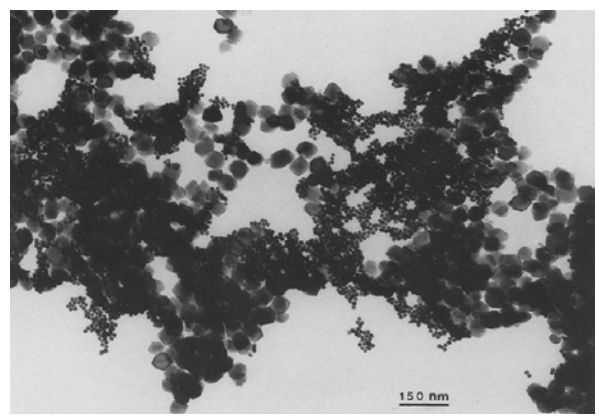


Fig. 50 – Même mélange que la figure précédente pour 0.1 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

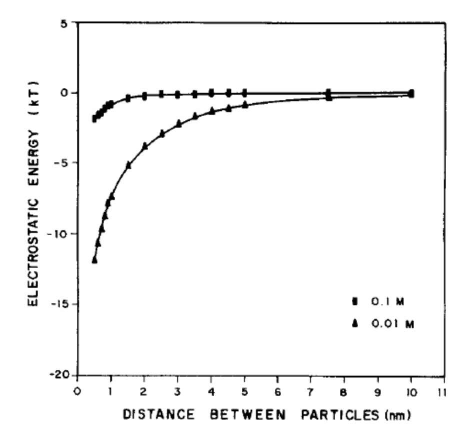


Fig. 51 – Bilan des forces entre l'or et l'hématite à 0.1 M et 0.01 M $NaNO_3$. D'après Enzweiler et Joekes (1992).

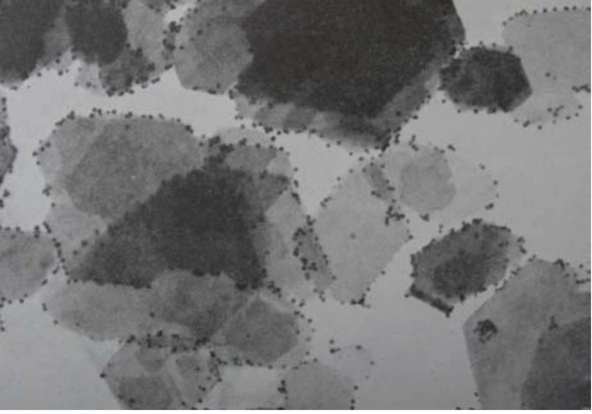


Fig. 52 – Particules d'or colloïdal négatives adsorbées sur les bords positifs de plaquettes de kaolinite. D'après Thiessen (1942).

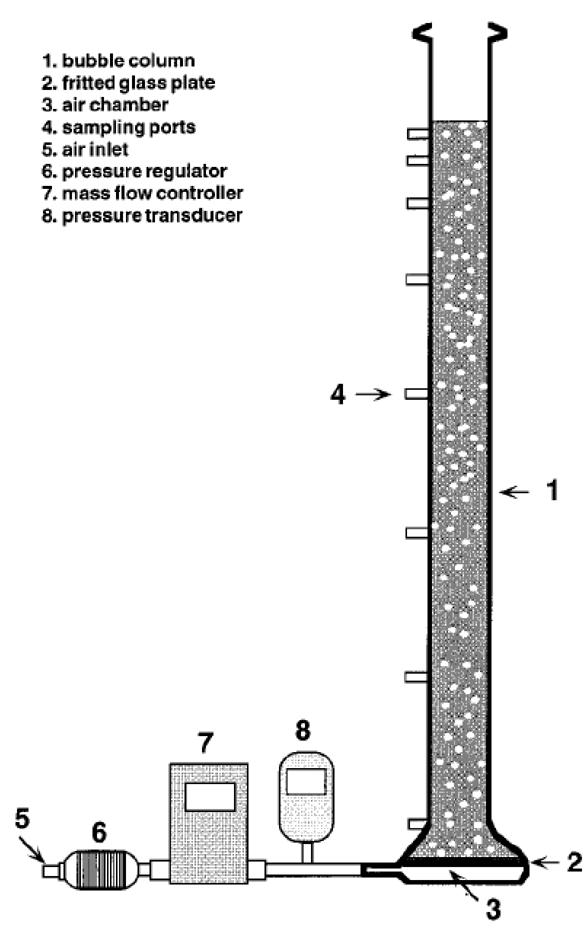


Fig. 53 – Dispositif de Wan et Tokugana (1998) permettant de mesurer l'affinité des argiles avec des bulles d'air pour différents pH et concentrations en sel.

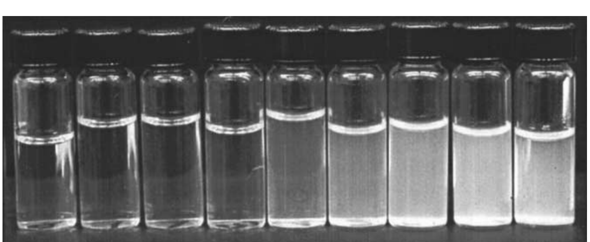


Fig. 54 – Echantillons de suspensions de kaolinite (pH 5.7, 10^{-3} M NaCl) prélevés à différentes hauteurs de la colonne, du plus bas, à gauche, au plus haut, à droite. La plus grande concentration en kaolinite en haut de la colonne montre l'affinité de cette argile pour les bulles d'air à ce pH et cette concentration en sel. D'après Wan et Tokugana (2002)

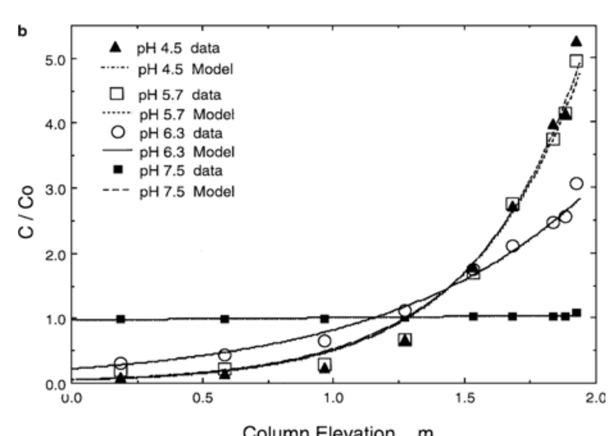


Fig. 55 – Concentrations de kaolinite (10^{-3} M NaCl) à différentes hauteurs de la colonne pour 3 pH différents. A pH 7.5, les particules ne sont plus adsorbées sur les bulles : les bords ne sont plus chargés négativement. D'après Wan et Tokugana (2002)

Bulles d'air

Dans une logique similaire Wan et Tokugana (2002) montrent les différences d'hétérocoagulation entre smectites, illites et kaolinites à l'interface eau-air. La capture de particules minérales par des bulles d'air en pleine ascension dans l'eau est le procédé central de l'industrie de flottation des minerais. La fixation préférentielle de certains minéraux plutôt que d'autres sur les bulles permet par exemple de séparer les oxydes de fer et les argiles, étape essentielle lors de la purification du minerai de fer. Cette séparation des colloïdes à l'interface eau-air a été reconnue comme un cas spécifique d'hétérocoagulation, lié à l'interaction de deux double-couches entre surfaces différentes. En l'absence de surfactants, l'interface eau-air est chargée négativement, comme en témoigne les mesures de potentiel zêta sur une gamme étendue de pH (Li et Somasundaran, 1991). Cette charge négative est attribuée à la fixation d'ions OH^- sur les molécules d'eau situées à l'interface. Ainsi les forces électrostatiques répulsives empêchent la fixation de colloïdes chargés négativement sur les bulles d'air (sauf si le potentiel de surface est faible et la force ionique élevée). Pour comparer la fixation des smectites, des illites et des kaolinites sur des bulles d'air, Wan et Tokugana (1998) ont mis au point un dispositif ingénieux (Fig. 53). Des microbulles d'air sont injectées à débit constant dans une colonne d'eau, de 2 mètres de haut et 19 cm de diamètre. Des particules d'argile placées dans cette colonne sont emportées vers le haut lorsqu'elles présentent une affinité importante avec les bulles d'air. Si tel est le cas, au fur et à mesure de l'expérience, la concentration de particules augmente vers le haut. Une série de vannes permet de collecter des échantillons et de comparer les concentrations à différentes hauteurs (Fig. 54). Différentes suspensions de kaolinite, smectite et illite ont été testées en faisant varier le pH à faible concentration en sel (10^{-3} M NaCl), puis en faisant varier la concentration en sel à pH fixe (5,5). Les résultats montrent que la kaolinite possède une grande affinité pour l'interface eau-air pour des pH inférieurs à 7 (Fig. 55). L'affinité de l'illite est plus faible que celle de la kaolinite, mais elle varie aussi avec le pH, et chute vers pH 8. La montmorillonite est en revanche exclue de l'interface eau-air à tous les pHs et toutes les forces ioniques. La très grande adhésion de la kaolinite sur les bulles d'air est attribuée à la grande proportion de surface des bords, qui sont progressivement protonés, à bas pH ainsi qu'à sa plus faible charge négative intrinsèque. Par extension, les particules d'oxydes telles que la goethite ou l'hématite auront une très haute affinité pour l'interface eau-air, mais extrêmement variable avec le pH. L'absence de fixation de montmorillonite sur les bulles d'air est le résultat de leur grande proportion de charges négatives permanentes, lié à la très faible surface des bords, et au débordement du champ électrique négatif des faces sur les bords (Fig. 56).

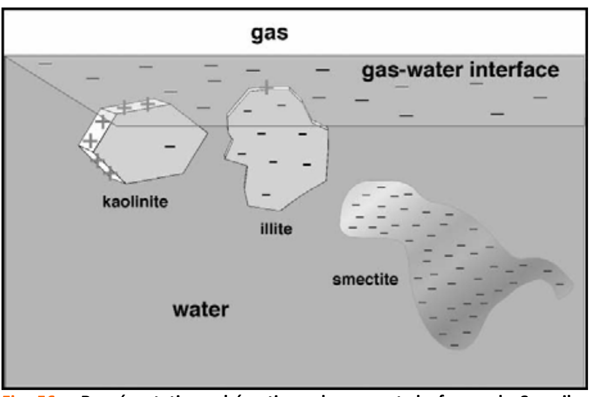


Fig. 56 – Représentation schématique du rapport de forme de 3 argiles différentes sur leur affinité avec les bulles d'air à pH acide. D'après Wan et Tokugana (2002)

L'interaction de bulles d'air et de cristallites de kaolinite et de dickite[3] de très grandes tailles est astucieusement observée par Okuda et Williamson (1964) à l'aide d'un simple microscope optique. Les gros cristaux de kaolinite mesurent entre 2 et 80 μm, et ceux de dickite entre 10 et 100 μm, ce qui permet de les observer directement dans l'eau. Un tube en verre de quelques millimètres de diamètre est rempli d'eau distillée préalablement saturée d'air et mélangée à quelques milligrammes d'argile. Une extrémité du tube est fermée tandis que l'autre est reliée à une pompe. Le vide fait apparaître des bulles. Deux électrodes aux extrémités du tube créent un champ électrique et les bulles se déplacent, emportant avec elles les particules d'argile. A pH acide (4,7), les cristaux de dickite (Fig. 57) et de kaolinite sont clairement fixés par les bords positifs sur les bulles négatives. On ne distingue pas de particules qui adhèrent par d'éventuelles faces octaédriques chargées positivement. Ceci est en contradiction avec les résultats obtenus par AFM discuté précédemment (Gupta et Miller, 2010), et confirme les expériences de (Thiessen, 1942). D'autre part, les plaquettes s'associent aussi entre elles par des liaisons bord-face. A pH 6,5, les cristallites coagulent de manière étrange, sous la forme de lignes qui forment des « fils » entre 2 bulles (Fig. 58). Au-delà de ce pH, le nombre de cristaux retenus par les bulles est considérablement réduit. Ces mêmes argiles échangées avec des ions mutivalents (Ca^{2+}) présentent des comportements différents. En particulier à pH 6,7, les plaquettes sont en contact sur la surface des bulles par les faces (Fig. 59) montrant que la présence de Ca^{2+} induit un bilan attractif entre surfaces chargées négativement. Il est très rare de pouvoir visualiser directement les différents types de liaisons entre les bords et les faces des plaquettes d'argile en milieu aqueux, ainsi que l'influence du pH, de la salinité et de la nature des cations interfoliaires sur ces liaisons. Cette étude est d'autant plus élégante qu'elle a été réalisée avec les moyens rudimentaires de la microscopie optique.

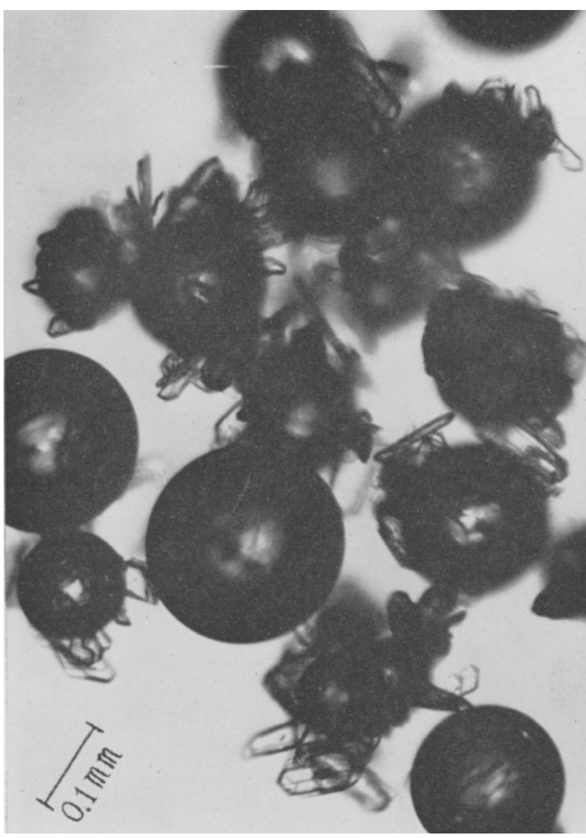


Fig. 57 – Cristaux de dickite adsorbés sur des bulles d'air à pH 4,7. Les cristaux présentent leurs bords aux bulles et ils sont eux-mêmes liés par des liaisons bords-faces. D'après Okuda et Williamson (1964).

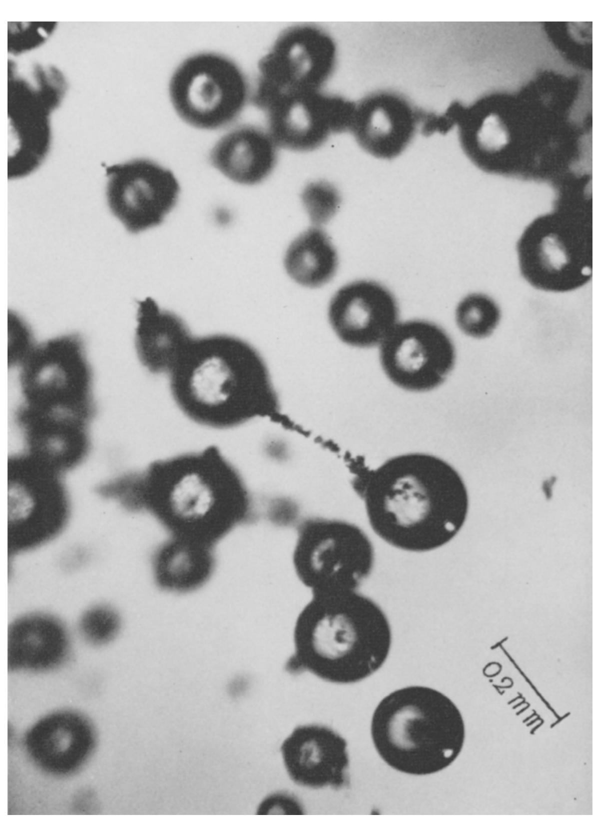


Fig. 58 – Cristaux de kaolinite à pH 6.5. Les cristaux s'alignent et forment un « fil » entre deux bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

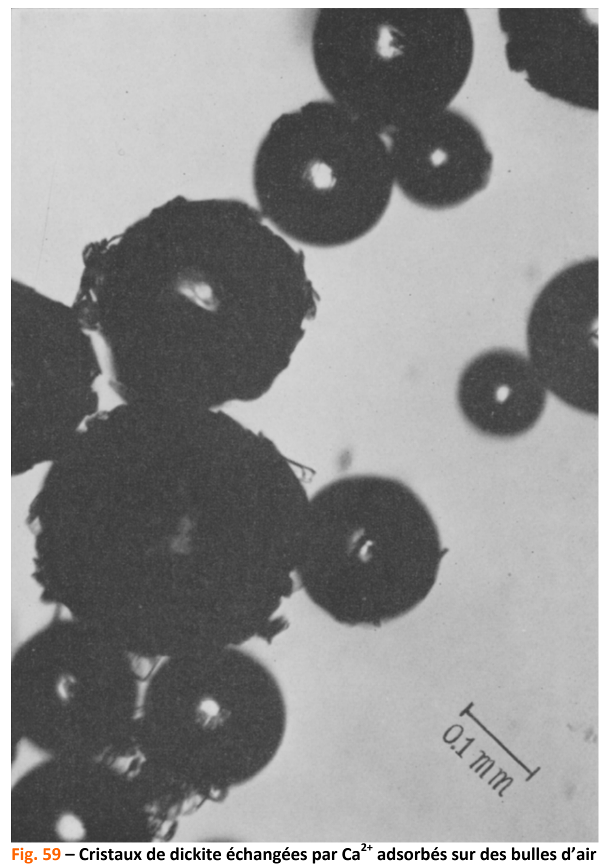


Fig. 59 – Cristaux de dickite échangées par Ca^{2+} adsorbés sur des bulles d'air à pH 6.7. Les cristaux présentent leur surface basale sur les bulles. D'après Okuda et Williamson (1964).

[3] La dickite possède une structure cristallochimique très proche de la kaolinite, composée de feuillets de type 1 : 1 (une couche octaédrique et une couche tétraédrique). Leurs faces cristallines (bord, face octaédrique, face tétraédrique) sont les mêmes. Elle se différencie avant tout par la plus grande taille des cristaux.

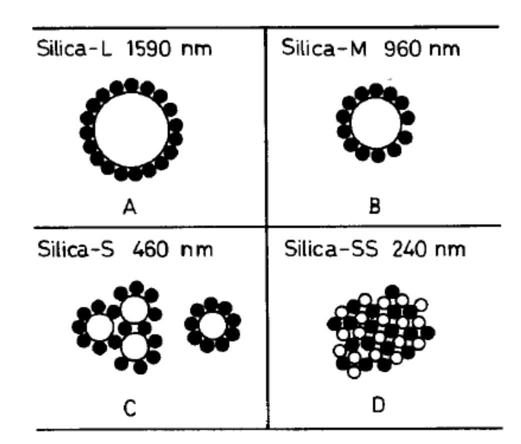


Fig. 60 – Représentation schématique montrant les différentes morphologies d'hétéroagrégats formés pour différentes diamètres des billes de silice. Le diamètre des billes de latex est de 250 nm. D'après Furusawa et Anzai (1992).

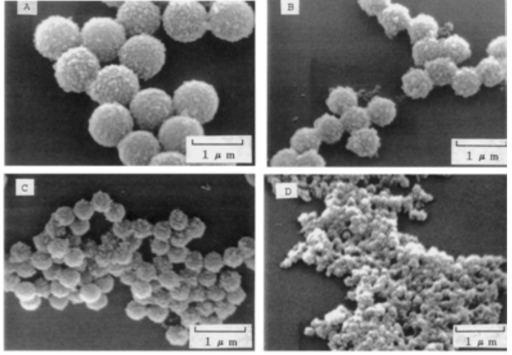


Fig. 61 – Image MEB des hétéroagrégats obtenus. D'après Furusawa et Velev (1999).

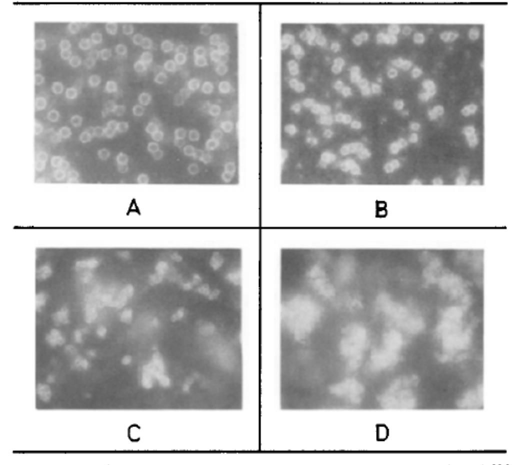


Fig. 62 – Image obtenue par microscopie optique montrant les différents états de dispersion des hétéroagrégats obtenus. D'après Furusawa et Anzai, (1992).

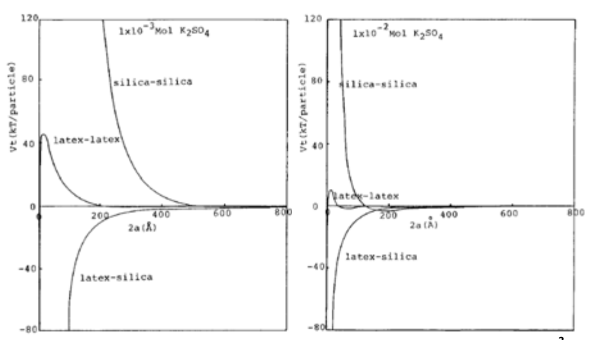


Fig. 63 – Energies d'interactions latex-latex, latex-silice, silice-silice à 10^{-3} M de K_2SO_4 (à gauche) et 10^{-3} M de K_2SO_4 (à droite). D'après Furusawa et Anzai (1992).

Latex

La morphologie exceptionnellement uniforme des particules de latex et leur gamme étendue de diamètres sont particulièrement intéressantes car leur combinaison avec d'autres particules colloïdales organiques étend leurs applications à la fois dans le champ de la recherche universitaire et dans le développement de matériaux industriels. Ces particules ont aussi l'avantage que leur Point Isoélectrique est contrôlable, comme les oxydes. Ils sont surtout très stables chimiquement, et par conséquent ne libèrent pas dans la solution des espèces solubles qui pourraient interférer avec les mécanismes d'hétérocoagulation. Ce sont donc des matériaux modèles idéaux qui s'accordent bien avec les conditions imposées par la théorie HHF.

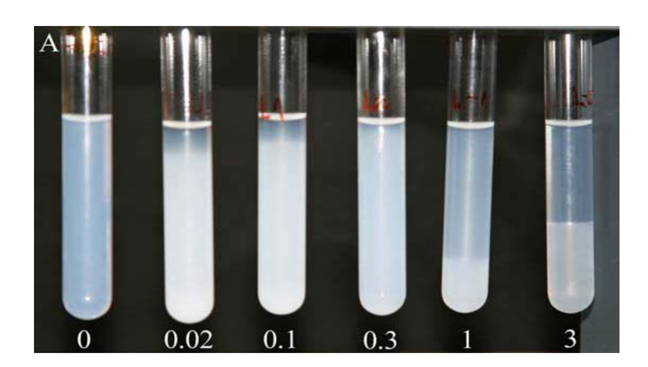
Furusawa et Anzai (1992) étudient l'influence des variations de morphologie sur les mécanismes d'hétérocoagulation de particules sphériques de silice de tailles différentes (entre 240-1590 nm) et de sphères de latex de même taille (250 nm). Dans ces mélanges, la proportion latex/silice ne varie pas et le pH est fixé à 5,6, en dessous du PIE du latex (environ 7,5) et au dessus du PIE de la silice (environ 3) : les billes de latex sont chargées positivement, et celles de silice sont chargées négativement. Lorsque le rapport de taille est supérieur à 3 (diamètre silice/diamètre latex), les larges particules de silice forment le cœur d'« hétéroagrégats » sphériques et réguliers, recouverts de manière uniforme par les plus petites billes de latex et faisant penser à des sortes de « framboises » (Fig. 60A et Fig. 61A). Ces unités isolées adoptent les propriétés de surface du latex et forment une suspensions stable dans l'eau (Fig. 62A) : la charge de surface positive du latex repoussent les hétérocoagulats. Lorsque le rapport de taille diminue, l'hétérocoagulation est beaucoup plus irrégulière (Fig. 60C et D et Fig. 61C et D) , les billes de latex adhérant à 2 ou 3 particules de silice à la fois. Elles réalisent un pontage entre les sphères de silice : ils se forment des hétéroagrégats de plus grandes dimensions, rassemblant de nombreuses particules de silice et de latex, qui aboutissent à des suspensions instables (Fig. 62C et D). De plus la quantité de latex retenu par la silice est plus faible, car la liaison des billes de latex sur plusieurs surfaces limite la surface totale disponible.

Furusawa et Anzai (1992) étudient aussi l'effet de la concentration en sel sur les mécanismes de désorption des particules de latex. En l'absence de sel, les hétérocoagulats sont très stables et le latex et la silice ne se séparent pas sous l'action de cycles de lavage répétés, même lorsque le pH augmente au-delà du PIE du latex. En présence de sel, le lavage provoque la désorption des billes de latex. Pour comparer ces résultats avec la théorie HHF (Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966), Furusawa et Anzai (1992) calculent les énergies d'interaction latex-silice, silice-silice et latex-latex respectivement pour 10^{-3} M et 10^{-2} M de K_2SO_4. Pour 10^{-3} M de K_2SO_4, l'interaction attractive entre silice et latex est forte et l'hétérocoagulation prédomine par rapport aux deux autres homocoagulations (Fig. 63 à gauche). En particulier, pour cette salinité, l'interaction latex-latex présente une barrière énergétique suffisante pour empêcher la coagulation. Pour 10^{-2} M de K_2SO_4, l'interaction attractive silice-latex diminue mais surtout la barrière de potentiel latex-latex est considérablement réduite (Fig. 63 à droite) : elle est de 10 kT, ce qui est la limite pour éviter l'homocoagulation. La répulsion latérale entre billes de latex augmentant, de plus grandes quantités de latex peuvent être adsorbées par la silice. Mais si la quantité d'électrolyte augmente encore, l'homocoagulation entre billes de latex se déclenchent au dépend de l'hétérocoagulation.

.

Mélanges d'oxydes de différentes natures

Dans un premier temps, les oxydes minéraux ont été considérés comme des particules modèles, car le potentiel de surface de ces systèmes mixtes peut facilement être modifié par le pH (**Islam et al., 1995**) et qu'il existe une panoplie d'oxydes présentant différents Points de Charge Nulle. De nombreuses études de mélanges d'oxydes sont reportées dans la littérature. Par exemple **Wiese et Healy (1975)** ont étudiés les systèmes mixtes d'oxyde de titane TiO_2 et d'aluminium Al_2O_3. Malheureusement ces mélanges d'oxydes minéraux ne valident pas la théorie de l'hétérocoagulation (**Hogg, Healy et Fuerstenau, 1966**) en raison des transformations chimiques que les oxydes subissent en milieu aqueux. Ainsi, dans les dispersions d'oxydes de titane et d'aluminium, l'hétérocoagulation dépend fortement des conditions de mélange et du temps d'équilibration des dispersions. Ces effets « parasites » sont dus à la mise en solution d'espèces Al^{3+} et à leur réadsorption consécutive à l'interface titane-eau. Ceci complique la modélisation de ces systèmes mais ne diminue en rien la nécessité de les étudier en raison de leur large occurrence dans la nature et dans les procédés industriels. Plus récemment, **Rasa et al. (2004)** mettent également en évidence l'influence de ces phénomènes de dissolution à l'aide de mélanges de nanosphères de même taille (20 nm environ) et de charges opposées : silice négative et silice enrobée d'une couche d'alumine positive. Les suspensions de ces mélanges sont représentées sur la **Fig. 64**. A première vue, la stabilité de ces systèmes mixtes correspond au cas général représenté sur la **Fig. 46** : stable pour 100% de particules négatives, stable pour 100% de particules positives, instables entre les deux, en raison de la formation d'hétéroagrégats. Cependant les mélanges 50-50% ne sont pas les moins stables (**Fig. 64**) : ce sont les suspensions constituées de 80% de silice négative et 20% de particules positives. De plus, il suffit de seulement 1% de particules positives pour déstabiliser une suspension de silice alors qu'il faut plus de 30% de silice pour déstabiliser une suspension de particules positives. Ceci est lié à la dissolution de l'alumine positive qui reprécipite à la surface de la silice négative : en dessous de 30% de silice, celle-ci est totalement recouverte et sa charge est inversée. Plus surprenant encore : la suspension de ratio 50%, instable au départ (**Fig. 64 haut**) devient stable et dispersée au fur et à mesure que le temps s'écoule (**Fig. 64 bas**), en raison de la dissolution et du recouvrement progressif des particules négatives par une couche moléculaire positive. Toutefois dans les suspensions les plus instables (ratios compris entre 98 et 60%) l'hétérocoagulation se produit et les agrégats s'agencent sous la forme de chaînes linéaires fractales (**Fig. 65 haut**). De telles organisations spatiales sont caractéristiques de l'hétérocoagulation de sphères de mêmes tailles et de charges opposées (**Kim et Berg, 2000 ; Kim et al., 2003**). Dans les « colliers de perles » obtenus, les particules positives alternent avec les particules négatives (**Fig. 65 bas**). **Rasa et al. (2004)** montrent également l'effet contre-intuitif du sel ($LiNO_3$) sur la stabilité d'une suspension stable (30% particules négatives - **Fig. 66A**) et celle d'une suspension sédimentée (70% particules négatives – **Fig. 66B**). Encore une fois, l'électrolyte inverse les tendances. En particulier, le sel disperse les hétéroagrégats de la **Fig. 66B** en diminuant les forces attractives entre surfaces de charges opposées et en diminuant les forces répulsives entre particules de même charge.



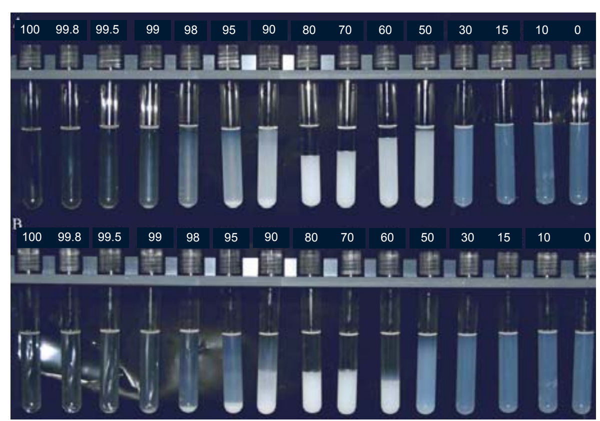


Fig. 64 – Suspensions de nanosphères de silice, chargées négativement, et de nanosphères de silice recouvertes d'alumine, chargées positivement. Les proportions varient de 100% de silice à gauche à 100% de silice recouverte d'alumine, à droite. A : Au bout d'une semaine. B : Après 5 semaines. D'après Rasa et al. (2004).

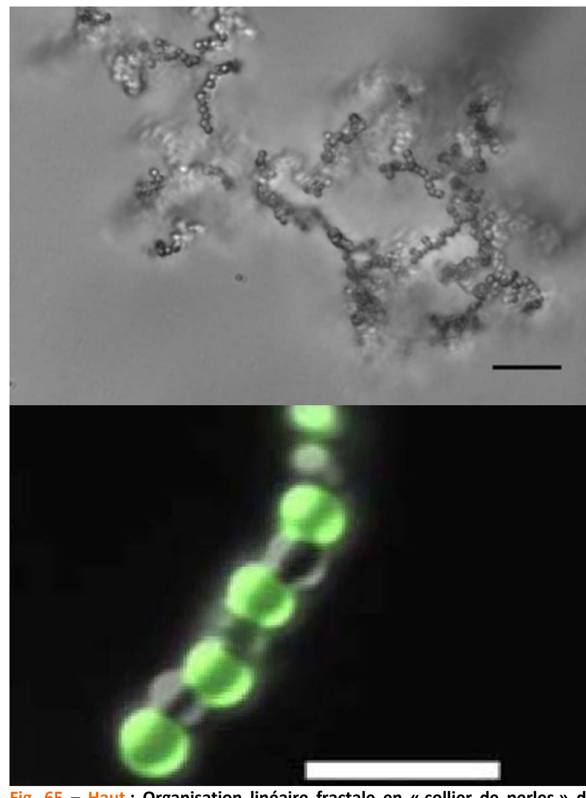
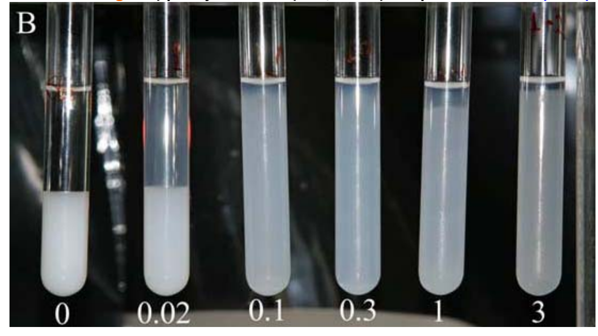


Fig. 65 – Haut : Organisation linéaire fractale en « collier de perles » de particules sphériques de même taille et de charges opposées (barre d'échelle 10 μm). Bas : Micrographie en mode fluorescent faisant apparaître l'alternance de sphères positives, en vert, et de sphères négatives, en noir (barre d'échelle 10 μm). D'après Kim et al. (2003).

Fig. 66 – A : Déstabilisation d'une suspension stable de particules positives et négatives (30% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). B : Restabilisation d'une suspension coagulée et sédimentée (70% de silice sur Fig. 64) par ajout de sel (mol/l NaCl). D'après Rasa et al. (2004).



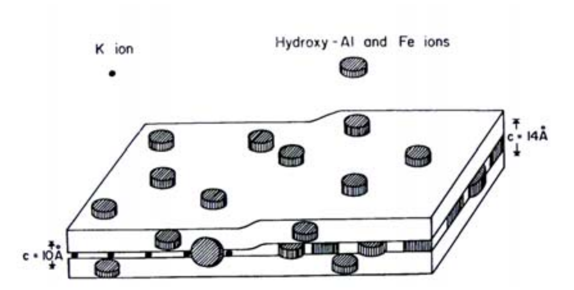


Fig. 67 – Représentation schématique du recouvrement de la surface des argiles 2 : 1 par des gels polymériques d'hydroxydes d'aluminium et de fer. D'après Huang (1980).

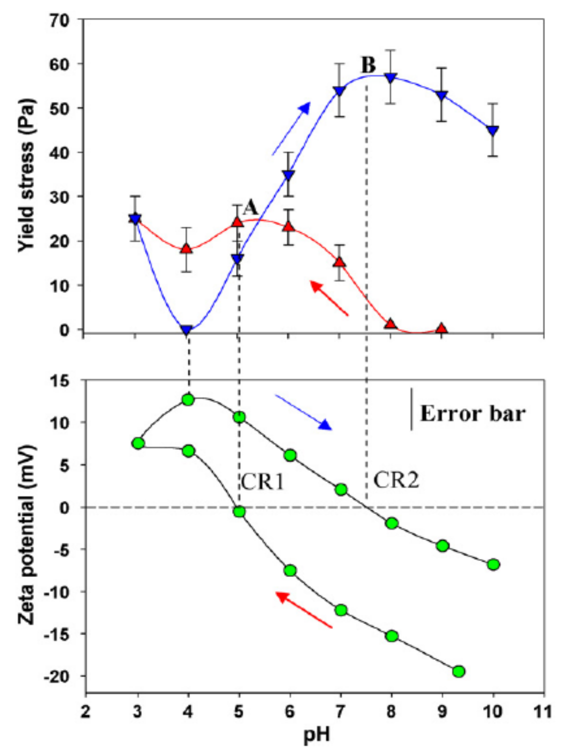


Fig. 68 –Variation de la contrainte d'écoulement (haut) et du potentiel zêta (bas) d'une suspension de muscovite lors de la diminution du pH de 9 à 3 (flèche rouge et courbe rouge), puis, après un certain temps de dissolution, lors de l'augmentation ce pH de 3 à 9 (flèche bleue et courbe bleue). D'après Nosrati et al. (2009).

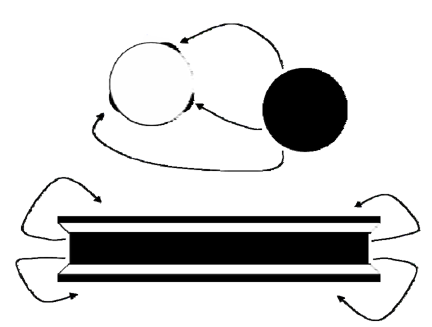


Fig. 69 – Représentation schématique de l'analogie entre les processus de modification de charges de surfaces par dissolution partielle d'alumine suivie d'une reprécipitation sur les surfaces négatives dans le cas d'un système mixte silice-alumine (haut) et dans le cas de la muscovite (bas). Haut : la particule sphérique d'alumine (en noir) libère dans la solution des Al^{3+} qui reprécipitent (tâches noires) à la surface de la silice (en blanc). La particule de silice, initialement chargée négativement, présente alors une charge hétérogène de surface comprenant des zones négatives et des zones positives. Bas : A pH 2, la plaquette de muscovite libère des Al^{3+} dans la solution qui proviennent de ses couches octaédriques (rectangle noir central) qui reprécipitent à pH 4 sur les faces tétraédriques négatives (traits blancs) pour former une couche d'hydroxyde d'aluminium (traits noirs extérieurs) chargée négativement.

Argiles - oxydes

Polymères d'oxydes métalliques – argiles

Il est particulièrement intéressant de mettre en parallèle le phénomène de dissolution-reprécipitation à l'interface décrit précédemment pour les mélanges d'oxydes différents avec la métamorphose du comportement des argiles ayant subit une attaque acide. De nombreux auteurs (Torres Sanchez et al., 1990 ; Huang et al., 1990 ; Nosrati et al. 2009 ; Alkan et al., 2005) ont décrit l'influence de l'hydrolyse de cations trivalents, tels que l'aluminium Al^{3+} et le fer Fe^{3+}, sur les surfaces négatives des argiles et la transformation des propriétés de surface qui l'accompagne. Les polymères d'oxydes métalliques formés recouvrent les charges permanentes négatives et imposent à la place une charge positive. Dans les sols, l'aluminium libéré dans la solution aqueuse par l'altération chimique des minéraux peut être adsorbé entre les feuillets des argiles gonflantes et sur les surfaces externes des phyllosilicates (Fig. 67). La capacité des argiles 2 :1 à fixer l'aluminium polymérisé est sans doute la raison de l'absence de gibbsite dans les sols des régions tempérées : on parle de l'effet « anti-gibbsite » (Jackson, 1963). La transformation des vermiculites en chorite est l'exemple le plus célèbre de ces processus. Récemment Nosrati et al. (2009) ont étudié les propriétés de surfaces et la rhéologie de suspensions de muscovite (mica) en faisant varier le pH entre 2 et 9. Ils montrent que le potentiel zêta varie énormément en fonction de l'histoire des particules, et avec lui le seuil d'écoulement. Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide d'une suspension dont le pH est abaissé de 9 à 3 dans un premier temps (Fig. 68 en bas - flèche rouge). Le Point Isoélectrique mesuré est situé à pH 4.5 environ. Puis une deuxième mesure est effectuée, en augmentant le pH de 3 à 9 (Fig. 68 en bas - flèche bleue). Les valeurs du potentiel sont toutes décalées vers le haut, ainsi que le PIE. La variation est d'autant plus marquée que le taux de matière sèche est élevé. Cette transformation de la charge de surface est due à la libération de cations trivalents à pH 3 et à leur hydrolyse consécutive sur les faces négatives de l'argile lorsque le pH remonte jusqu'à pH 4 (Fig. 69). Une fois que l'argile est recouverte, elle adopte un comportement rhéologique de type oxyde d'aluminium ou oxyde de fer. Elle est dispersée à pH 4 (Fig. 70), lorsque la charge positive de la couche oxyde d'aluminium est maximale. La contrainte d'écoulement, minimum à pH 4 (Fig. 68 en haut courbe bleue), est maximale à pH 7,5, correspondant au Point Isoélectrique des nouvelles particules à charge variable ainsi créée. Le comportement rhéologique des muscovites avant attaque acide est similaire à celui des argiles en général, avec un maximum situé vers pH 5 (Fig. 68 en haut courbe rouge). Après attaque acide, il devient similaire à celui des oxydes. Les argiles partiellement dissoutes constituent un cas étrange d'hétérocoagulation dans lequel la proportion de charges positives et négatives est modifiée par un phénomène de dissolution et reprécipitation à l'interface. Le processus est similaire à celui décrit pour les systèmes mixtes d'oxydes à charges opposées. Dans le cas des argiles, la différence principale provient du fait que les charges positives et négatives coexistent sur la même particule et que les argiles modifient leurs propriétés de surface à partir de leur propre matière.

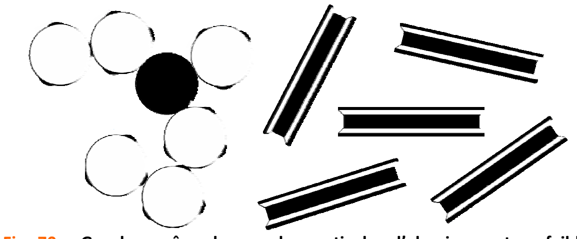


Fig. 70 – Gauche : même lorsque les particules d'alumine sont en faible proportion, elles provoquent une forte hétérocoagulation des particules de silice, en raison du phénomène de dissolution-reprécipitation. Droite : les plaquettes de muscovites, après attaque acide, adoptent les propriétés de surface de l'alumine. Elles sont chargées positivement à pH 4 et se repoussent.

Kaolinite et nanoparticules de silice

Baird et Walz (2006 ; 2007) étudient le mélange de kaolinite et de nanoparticules de silice. Le pH des suspensions est légèrement acide (5-7), ce qui laisse penser que les bords et les faces octaédriques des plaquettes d'argile sont positives tandis que les nanosphères de silice et les faces tétraédriques sont négatives. Les Fig. 71 et Fig. 72 permettent de comparer la stabilité des suspensions de kaolinite respectivement sans et avec les nanoparticules négatives. En l'absence de ces dernières, les suspensions de kaolinite coagulent rapidement, formant un sédiment surmonté d'un liquide surnageant parfaitement transparent, quelque soit la teneur en sel (Fig. 71). L'ajout de quantités croissantes de nanosphères, en l'absence de sel, stabilise les suspensions (Fig. 72). La silice négative s'adsorbe sur les sites positifs, les neutralise et impose une charge négative. Ceci semble confirmé par le fait que la mobilité électrophorétique de la kaolinite augmente de 19% après ajout de nanoparticules de silice. Ces dernières jouent alors le rôle de dispersant. L'effet est dramatiquement différent si une quantité suffisante de sel est ajouté à ces mélanges : les suspensions se métamorphosent alors en matériau solide. Elles ne présentent plus de liquide surnageant transparent et le matériau conserve sa forme lorsque le récipient est penché ou retourné. Si les concentrations en sel et en nanoparticules sont suffisantes, la barbotine peut être démoulée et coupée en tranches avec un couteau. La Fig. 73 illustre cette transition de phase liquide-solide : les punaises démontrent la résistance du matériau solidifié. Lorsque cette « barbotine dure » est malaxée, la microstructure du gel obtenu est brisée, et elle retourne à l'état liquide (très faible viscosité, pas d'élasticité). Le comportement solide réapparaît en moins d'une heure lorsque la barbotine est laissée au repos. Aux plus fortes concentrations de nanoparticules, la suspension est trop dure pour pouvoir être cisaillée manuellement, et l'effondrement de la structure nécessite l'utilisation d'un mixeur puissant. Pour les plus fortes teneurs en silice et en sel, la contrainte d'écoulement, de l'ordre de 1 Pa pour les suspensions liquides, est si grande qu'elle dépasse la capacité de mesure du rhéomètre, qui est de 3500 Pa (Baird et Walz, 2007). Alors que plusieurs heures de repos sont nécessaires pour que des suspensions de nanosphères de silice seules gélifient, celles de kaolinite-silice gélifient en moins d'une heure. D'autre part les gels de silice sont beaucoup moins thixotropes lorsqu'ils sont malaxés. Après cisaillement, des « grumeaux » de gel restent dispersés dans la suspension alors que la structure des gels de kaolinite-silice semble totalement rompue, aboutissant à un matériau liquide homogène. Les Fig. 74 et Fig. 75 montrent la différence de structure de la kaolinite seule et du gel solidifié de kaolinite-silice pour une forte teneur en sel. Un réseau de particules connectées est clairement visible dans ce dernier cas. Aucune interprétation claire n'est proposée par les auteurs pour expliquer la formation de cette microstructure, fruit de l'action conjuguée du sel et de la silice.



Fig. 71 – Suspensions de kaolinite sédimentées en l'absence de nanosphères de silice. La concentration en sel varie de 0 mM (gauche) à 700 mM (droite). D'après Baird et Walz (2006).



Fig. 72 – Suspensions de kaolinite sans sel avec des quantités croissantes de nanoparticules de silice. De gauche à droite : 0, 1, 3, 5, 7, and 10% vol. D'après Baird et Walz (2006).

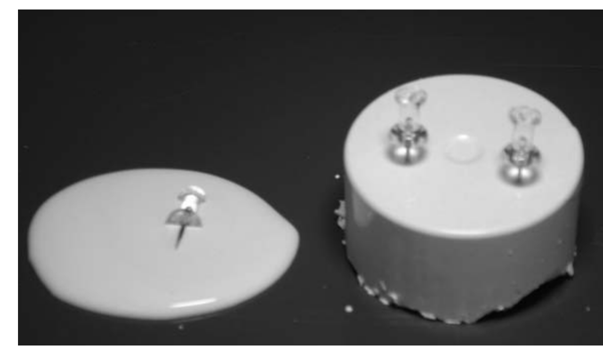


Fig. 73 – Cette image illustre la résistance du matériau solide obtenu par ajout de nanoparticules de silice. L'échantillon de droite contient, en plus de la kaolinite et du sel (500mM NaCl), 7% de particules de silice (en volume). Les punaises illustrent la solidité du matériau. D'après Baird et Walz (2006).

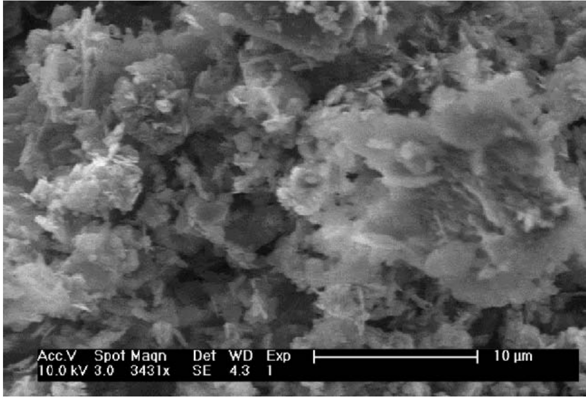


Fig. 74 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, sans sel et sans nanoparticules de silice. D'après Baird et Walz (2006).

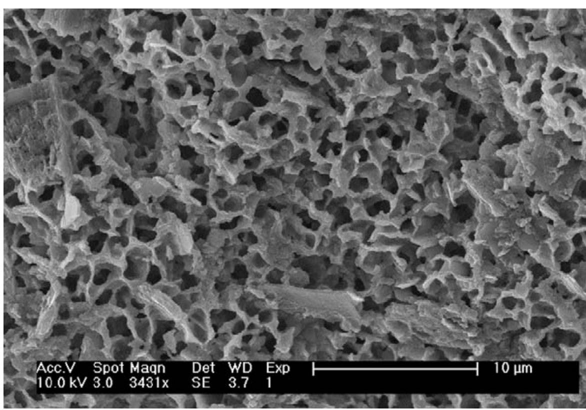


Fig. 75 – Microstructure d'une suspension de kaolinite à pH légèrement acide, avec 700 mM de sel et 10 % (vol.) de nanosphères de silice. D'après Baird et Walz (2006).

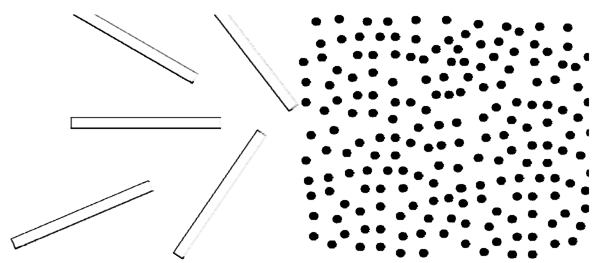


Fig. 76 – Une suspension d'illite à pH 3 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 3 est préparée (droite) : à ce pH la suspension d'oxyde de fer est dispersée en raison de la charge positive de surface.

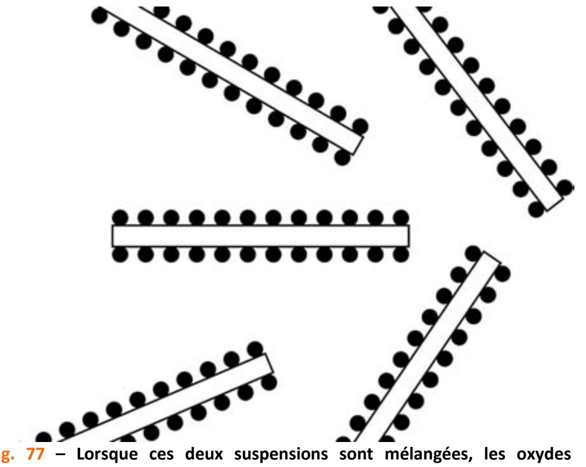


Fig. 77 – Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, les oxydes s'adsorbent de manière homogène sur les surfaces négatives des argiles.

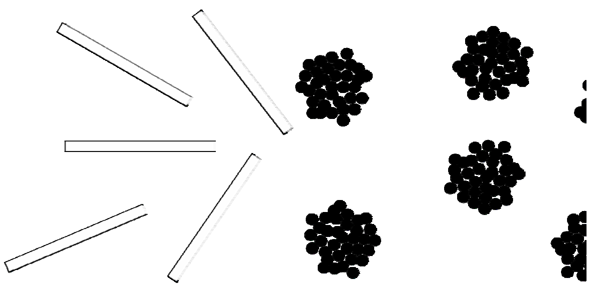


Fig. 79 – Une suspension d'illite à pH 9,5 est préparée (gauche). Une suspension d'oxydes de fer à pH 9,5 est préparée (droite) : à ce pH, proche du PIE de l'oxyde, la suspension d'oxyde de fer est coagulée en raison de l'absence de charge.

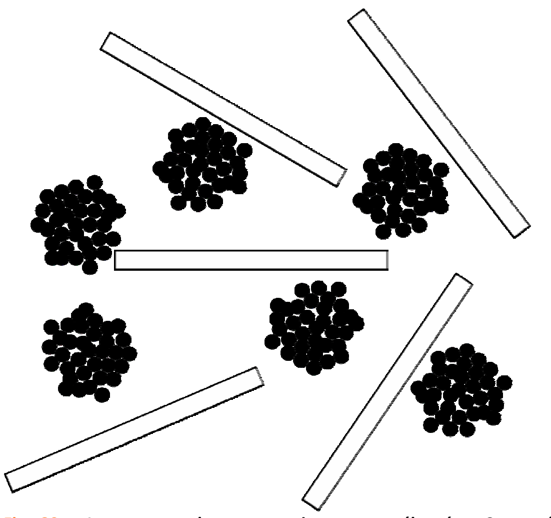


Fig. 80 – Lorsque ces deux suspensions sont mélangées, Ces agrégats d'oxydes de fer non chargés ne s'adsorbent pas sur les faces négatives des argiles et le mélange obtenu est hétérogène.

Illite et nanoparticules d'oxydes de fer

Les argiles et les oxydes de fer sont les deux familles de colloïdes minéraux les plus répandues à travers les sols du monde, à la fois dans les régions tropicales et tempérées. La compréhension de leurs mécanismes d'hétéroagrégation présente donc un enjeu environnemental, économique et scientifique considérable. Pourtant les études sur ce sujet restent rares (**Ohtsubo et al., 1991 ; Greenland, 1975 ; Goldberg et Glaubig, 1987 ; Follett, 1965 ; Yong et Ohtsubo, 1987**). La plus riche en enseignement est sans doute celle de **Ohtsubo et al. (1991)**, réalisée sur des mélanges d'illites et de nanoparticules d'oxydes de fer ferrique et qui est présentée ici en détail.

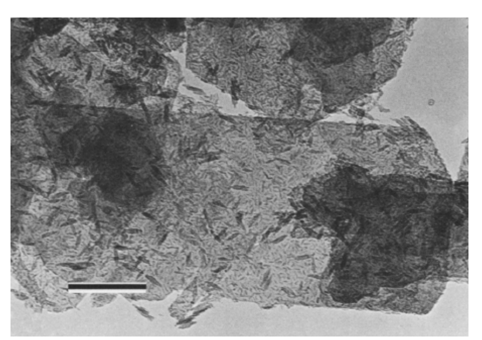


Fig. 78 – Image MET montrant l'adsorption uniforme des nanoparticules d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 3. D'après Ohtsubo et al. (1991).

Cette étude permet non seulement de comparer la microstructure des assemblages en fonction du pH et de la teneur en fer par Microscopie Electronique à Transmission, mais aussi de corréler ces observations avec des mesures de seuil d'écoulement de ces mêmes mélanges. Il est très intéressant de redécouvrir ces résultats au prisme des grands principes de l'hétérocoagulation qui viennent d'être illustrés.

Deux séries de suspensions différentes dans la manière de mélanger les argiles et les oxydes de fer sont réalisées.

1ère série : pH initial 3 (**Fig. 76 et Fig. 77**)
Deux suspensions d'illite et d'oxyde de fer, chacune à pH 3, sont mélangées (**Fig. 76**). A ce pH, les oxydes de fer portent une charge positive et se repoussent : la suspension est donc parfaitement dispersée. Au contact des argiles, les oxydes recouvrent les faces négatives des argiles de manière parfaitement uniforme (**Fig. 77 et Fig. 78**).

2ème série : pH initial 9,5 (**Fig. 79 et Fig. 80**)
Deux suspensions d'illite et d'oxyde de fer, chacune à pH 9,5, sont mélangées (**Fig. 79**). Ce pH est proche du Point de Charge Nulle des oxydes, qui forment des agrégats sous l'impulsion des forces de Van Der Waals. Ces agrégats non chargés ne s'adsorbent pas sur les faces négatives des argiles et le mélange obtenu est hétérogène (**Fig. 80 et Fig. 81**).



Fig. 81 – Image MET montrant l'absence d'adsorption des agrégats non chargés d'oxydes de fer sur les faces négatives des plaquettes d'illite lorsque les deux suspensions sont préparées et mélangées à pH 9,5. Ohtsubo et al. (1991).

Pour chacune de ces deux séries, des suspensions de teneur en oxydes de fer variées (0%, 2%, 5%, 7%, 10% et 20%) sont préparées. Pour la première série, de pH initial 3, les variations de microstructures et de seuil d'écoulement en fonction du pH sont observées, en augmentant le pH de 3 à 10. Pour la deuxième série, de pH initial 9,5, ces mêmes variations sont analysées en diminuant le pH de 9,5 à 3. Pour toutes ces suspensions, la concentration en sel est faible et ne varie pas (0,005 M NaCl). Voici l'analyse des résultats obtenus.

Points A (Fig. 82) et B (Fig. 83)

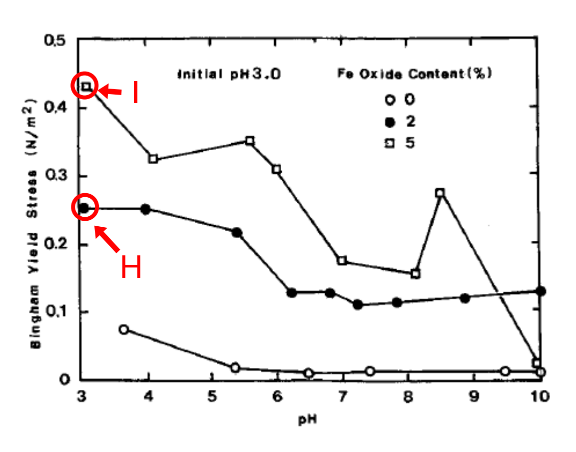
La différence de seuil d'écoulement, qui augmente d'un facteur 40, entre les points A (environ 0,04 N/m2) et B (environ 1,7 N/m2) est particulièrement étonnante. Les matériaux sont pourtant chimiquement identiques : même constitution de la phase solide (7% d'oxydes de fer), même constitution de la phase aqueuse (pH=3 et 5 mM NaCl). Leur seule différence est leur histoire, qui conduit à deux organisations spatiales différentes des particules colloïdales. Au point A, deux suspensions d'illite et d'oxyde de fer, chacune à pH 3, ont été mélangées. A ce pH, les oxydes de fer portent une charge positive et se repoussent : la suspension est donc parfaitement dispersée. Le mélange avec la suspension argileuse conduit à une adsorption homogène des particules positives d'oxydes de fer sur les faces négatives des argiles (Fig. 84 et Fig. 85). Le recouvrement presque total des argiles par les oxydes conduit à des complexes argile/oxyde porteurs d'une charge positive qui se repoussent, ce qui explique la faible viscosité du matériau obtenu. Au point B, deux suspensions d'illite et d'oxyde de fer, chacune à pH 9,5, ont été mélangées. Ce pH est proche du Point de Charge Nulle des oxydes, qui forment des agrégats sous l'impulsion des forces de Van Der Waals en l'absence de forces répulsives. Ces agrégats non chargés ne s'adsorbent pas sur les faces négatives des argiles et le mélange obtenu est hétérogène. Curieusement, la baisse du pH jusqu'à 3 ne conduit pas à la même organisation que précédemment (Fig. 86 et Fig. 87). Malgré l'apparition d'une charge positive sur les oxydes, les agrégats initiaux ne sont pas totalement dispersés et l'adsorption des oxydes sur les faces négatives des argiles n'est pas uniforme : les amas d'oxydes de fer ne recouvrent que partiellement les faces des argiles. Les complexes argile/oxyde obtenus présentent une charge de surface hétérogène, composée de « tâches » positives et négatives. Tout se passe comme si les amas d'oxydes de fer formaient des ponts positifs entre surfaces chargées négativement. L'hétérocoagulation qui en résulte conduit à une viscosité importante.

Points C (Fig. 82) et D (Fig. 83)

Si la même expérience est reconduite pour une teneur de 20% d'oxydes de fer (points C et D) au lieu de 7%, le résultat est totalement différent : aucune différence notable de seuil d'écoulement n'est alors observée. Au point C, les oxydes forment une monocouche homogène adsorbée sur les argiles et les oxydes en excès restent dispersés en solution (Fig. 88 et Fig. 89). Au point D, des agrégats forment une couche d'oxydes plus épaisses adsorbée sur les argiles mais qui recouvre la totalité de la surface négative des argiles (Fig. 90 et Fig. 91). Dans les 2 cas, les complexes argile-oxyde obtenus sont chargés positivement et se repoussent : le système est dispersé et la viscosité reste faible.

Points A-C (Fig. 82) et B-E-D (Fig. 82)

En résumé, à pH acide, le comportement rhéologique des mélanges illites-oxydes est diamétralement opposé selon que le recouvrement des argiles par les oxydes est total ou partiel. Plus les oxydes sont dispersés, plus la quantité d'oxydes nécessaire pour atteindre un recouvrement total est faible. Ainsi les mélanges préparés à un pH initial de 3 nécessitent moins d'oxydes pour recouvrir la totalité de la surface des argiles que les mélanges préparés à un pH initial de 9,5.



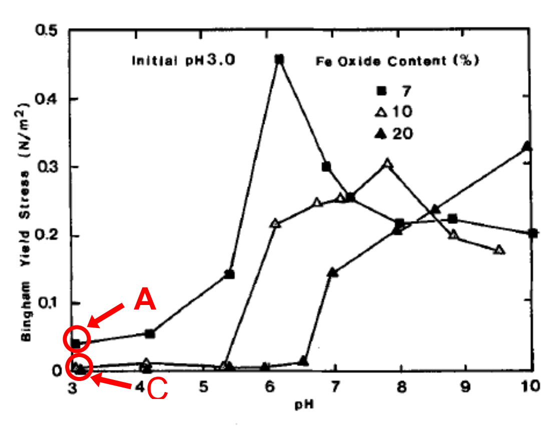
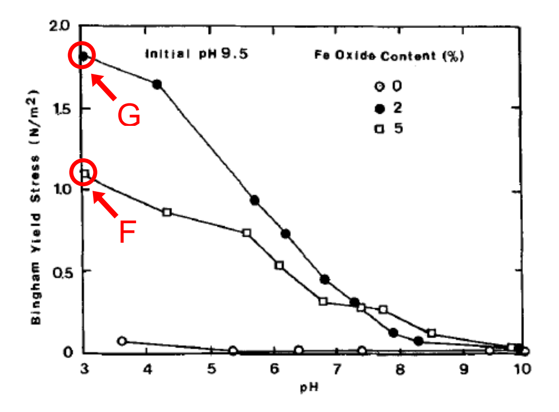


Fig. 82 – **Variations du seuil d'écoulement de suspensions d'illite mélangées à différentes teneurs en oxydes de fer (0, 2, 5, 7, 10, 20% w/w), préparées à un pH initial de 3. Ohtsubo et al. (1991).**



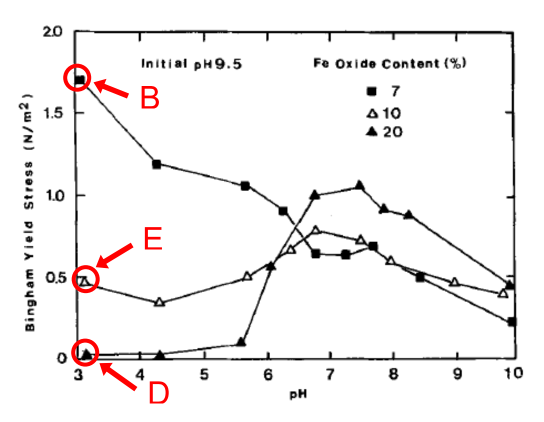


Fig. 83 – **Variations du seuil d'écoulement de suspensions d'illite mélangées à différentes teneurs en oxydes de fer (0, 2, 5, 7, 10, 20% w/w), préparées à un pH initial de 3. Ohtsubo et al. (1991).**

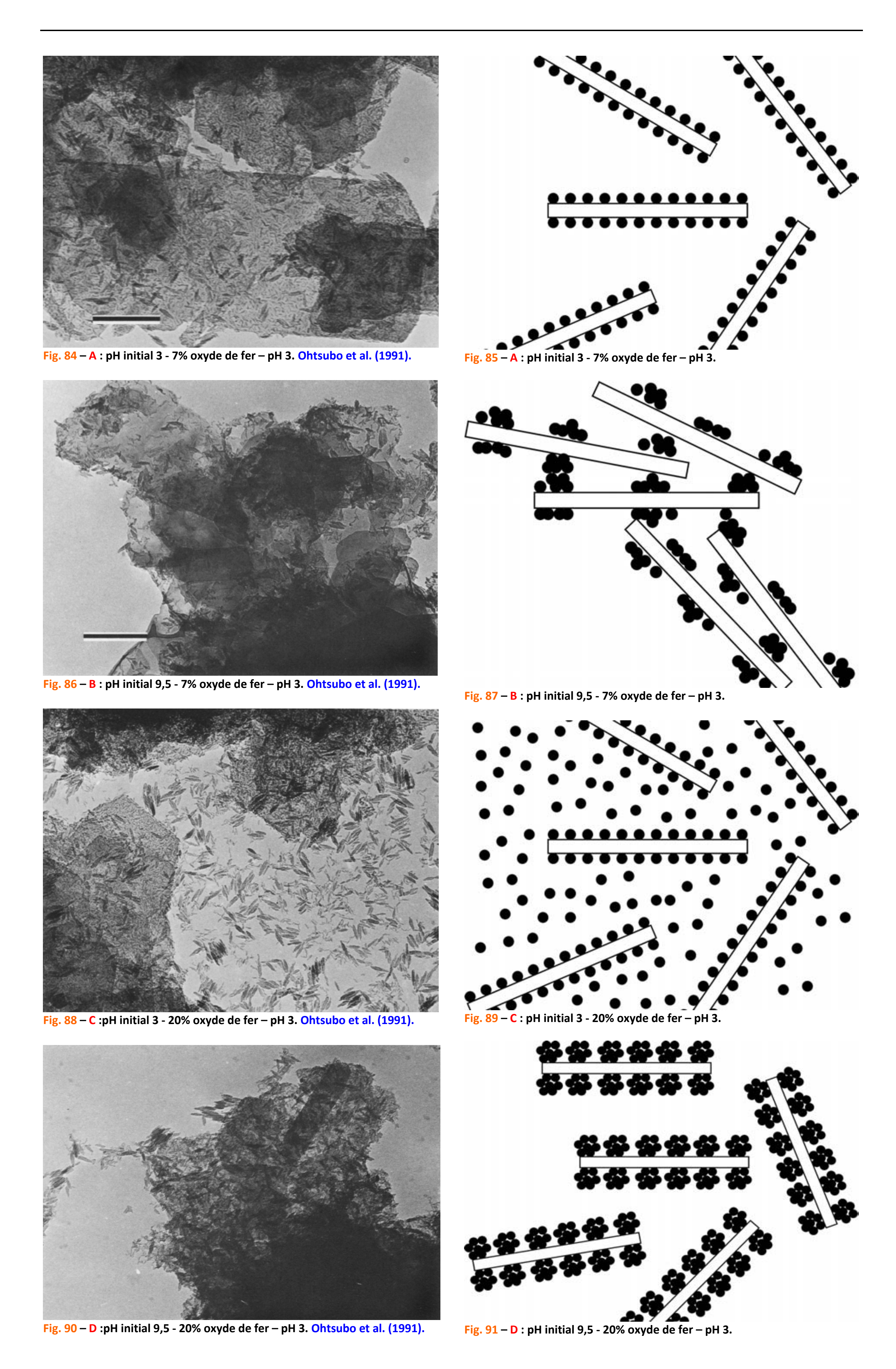


Fig. 84 – A : pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

Fig. 85 – A : pH initial 3 - 7% oxyde de fer – pH 3.

Fig. 86 – B : pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

Fig. 87 – B : pH initial 9,5 - 7% oxyde de fer – pH 3.

Fig. 88 – C :pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

Fig. 89 – C : pH initial 3 - 20% oxyde de fer – pH 3.

Fig. 90 – D :pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3. Ohtsubo et al. (1991).

Fig. 91 – D : pH initial 9,5 - 20% oxyde de fer – pH 3.

Au point A, le recouvrement est presque total avec 7% d'oxydes, comme en témoigne le faible seuil d'écoulement obtenu, et il est total au point C, à partir de 10% d'oxydes ainsi qu'à 20% d'oxydes, le seuil d'écoulement étant alors au plus bas. Au point B, avec des oxydes mal dispersés, le recouvrement est partiel avec 7% d'oxydes et le seuil d'écoulement est très important. Au point E, avec 10% d'oxydes, le recouvrement n'est toujours pas suffisant et le seuil reste relativement élevé. Il chute seulement pour 20% d'oxydes (point D).

Courbes A, C (Fig. 82) et D (Fig. 83)

Lorsque le recouvrement est total (points C et D) ou presque (point A), le comportement rhéologique des mélanges illite-oxyde rappelle celui de l'oxyde seul. Le seuil d'écoulement est minimum à pH acide, puis il augmente avec le pH jusqu'au Point de Charge Nulle de l'oxyde (situé aux alentours de pH 7-9 pour les oxydes de fer). Au voisinage du PCN, les oxydes se désorbent de l'argile et homocoagulent sous la forme d'agrégats responsables de l'augmentation de la viscosité.

Courbes B, F et G

Lorsque le recouvrement est partiel (points B, F et G), le seuil d'écoulement à pH acide atteint au contraire des niveaux maximum en raison du pontage des argiles négatives par les amas d'oxydes de fer positifs. Le mécanisme d'hétérocoagulation peut se développer pleinement. Il est plus puissant que le phénomène d'homocoagulation des oxydes de fer au voisinage du PCN : le seuil d'écoulement diminue donc avec le pH. Le point G est particulièrement remarquable, puisqu'un ajout de seulement 2% d'oxydes de fer permet d'augmenter le seuil d'écoulement d'un facteur environ égal à 20 par rapport à l'argile seule à pH acide. D'autre part, à pH basique, le seuil d'écoulement chute fortement. Ce grand écart de viscosité permet donc de basculer efficacement le mélange illite/oxyde de fer d'un état liquide à pH basique à un état « solide » à pH acide (l'illite seule ne présente pas d'écart de viscosité important lorsque le pH varie). Un tel basculement peut avoir des applications pratiques intéressantes, notamment pour transférer la méthode Direct Coagulation Casting des céramiques industrielles à la construction en terre (cf p°X).

Points G-F et H-I

Ce mécanisme d'hétérocoagulation à pH acide est toutefois beaucoup moins efficace lorsque les particules d'oxydes de fer sont correctement dispersées (pH initial 3, points H et I). Des particules individuelles adsorbées sur les argiles sont moins efficaces pour réaliser le pontage des illites que de petits agrégats de ces mêmes particules (Points G et F).

ANNEXE 14

Analyse des essais hygrothermiques (INSA-ENTPE)

Essais hygrothermiques - l'ENTPE

Lionel Ronsoux – Laurent Arnaud – Christian Olagnon

Matériaux :
Terre : pisé (référence)
Terre-chènevotte 90-10 et 70-30

Eprouvettes :
100 x 100 x 20 cm3

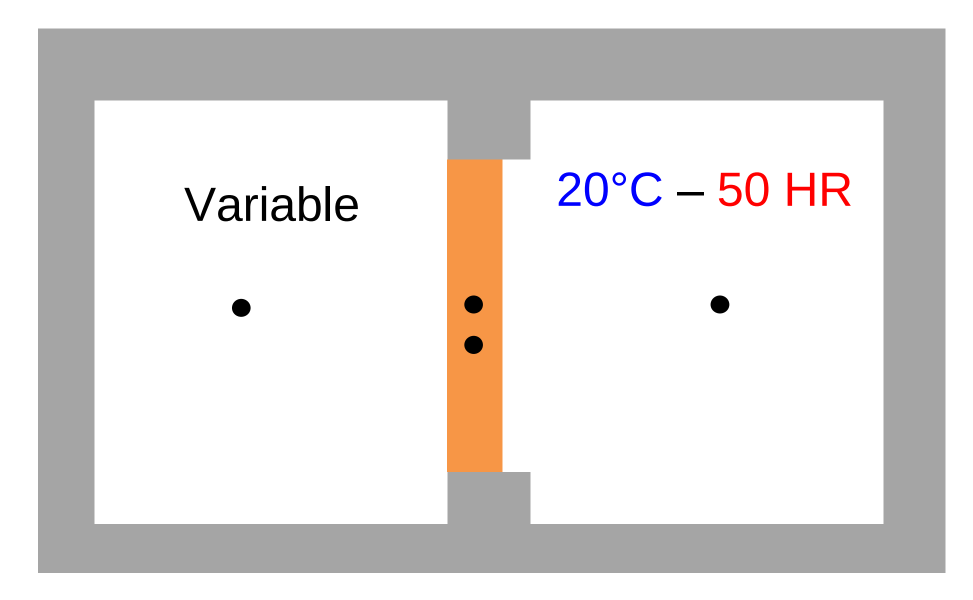
Fabriquées par couches de 25 cm sous pression ~0.05 MPa
Murs démoulés dans la journée
Séchage

Pisée : compactée proche optimum proctor

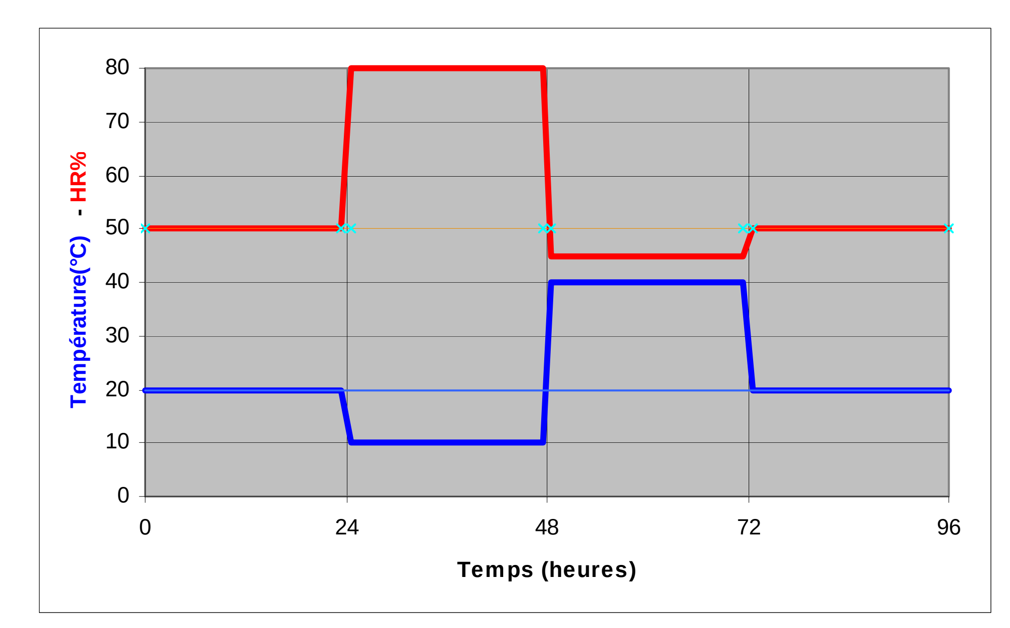
Terre-Chanvre : terre eau dans mélangeur, puis ajout chènevotte, puis malaxage 5’.

Comportement hydrothermique : enceinte duo

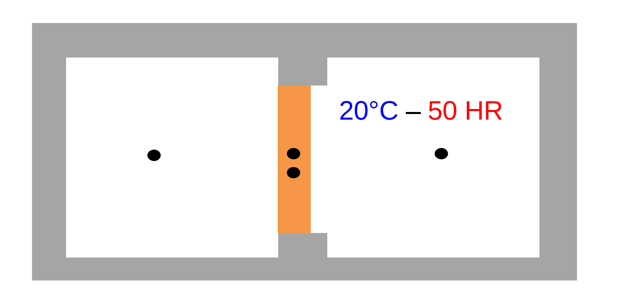




Consignes :



Précision régulation :



Consigne :

TP

Température(°C) - HR%

Temps (heures)

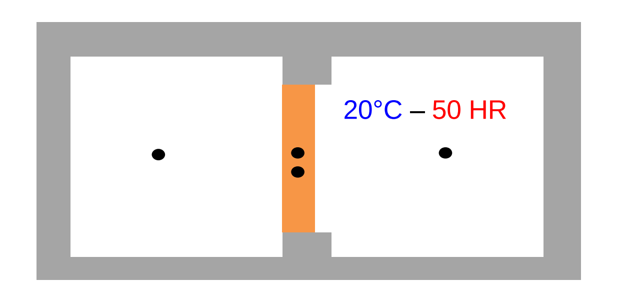
Mesures :

20/02/2013

Température(°C) - HR%

Temps (heures)

Précision régulation :



TP

20/02/2013

Température(°C) - HR%

80
70
60
50
40
30
20
10
0

0 24 48 72 96

Temps (heures)

31/01/2013

Température (°C) - HR%

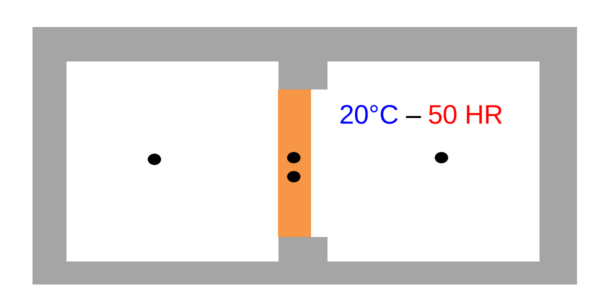
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

0 24 48 72 96

Temps (heures)

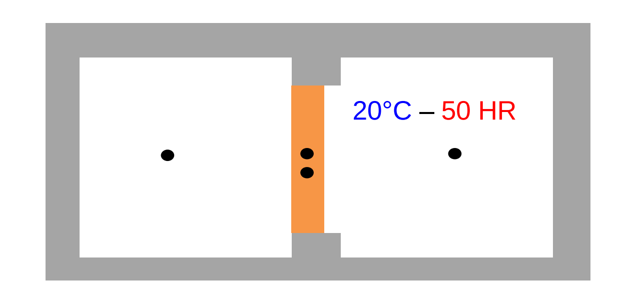
Précision régulation :

TP:



Précision régulation :

TP :



80
70
60
50
40
30
20
10
0

Température (°C) - HR%

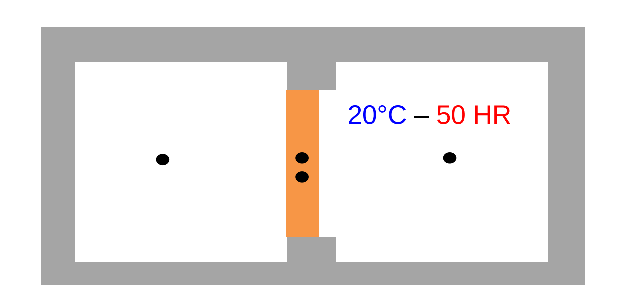
20/02/2013

0
24
48
72
96

Temps (heures)

Précision régulation :

TP avec consigne réelle :



20/02/2013

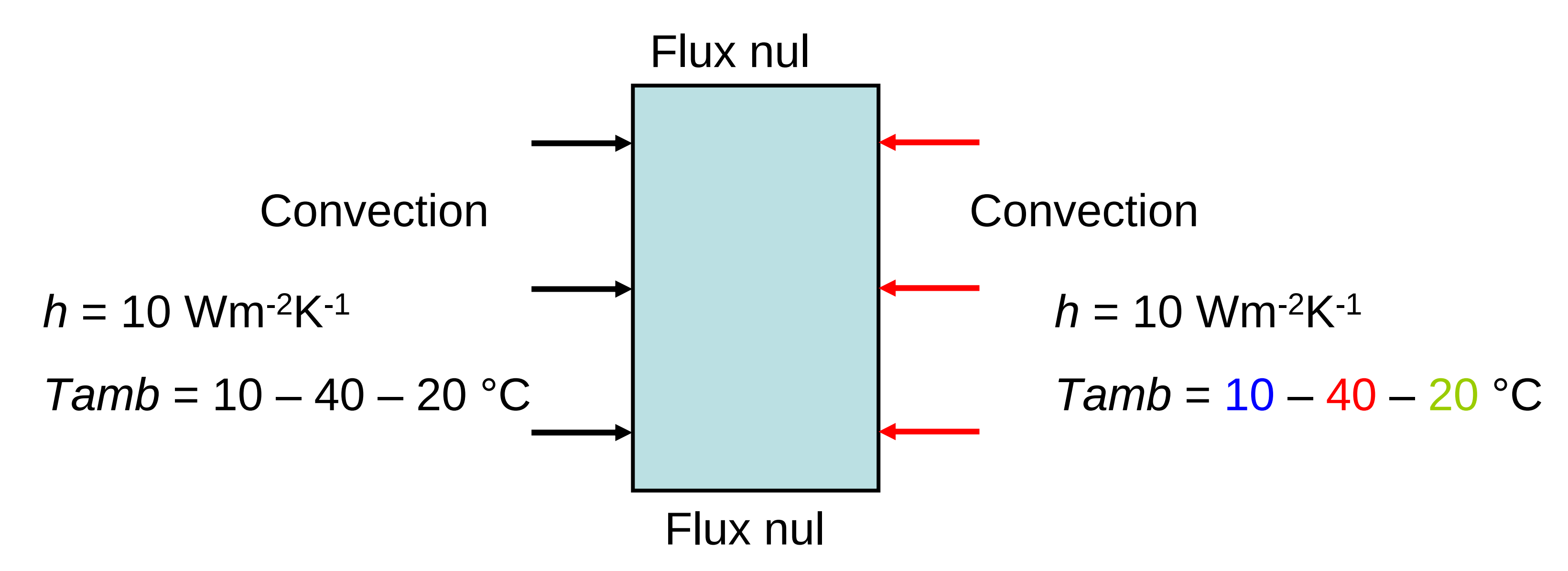
Température (°C) - HR%

80
70
60
50
40
30
20
10
0

0 24 48 72 96

Temps (heures)

Modélisation sans effet d'humidité :



Calcul plan :

16*25 éléments 2ième ordre

$k_{pisé}$: 1-1.15 $Wm^{-1}K^{-1}$

ρ : 2000 $kg.m^{-3}$

c : 830 – 900 $Jkg^{-1}K^{-1}$ (1% eau)

Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.)

Livrable 1

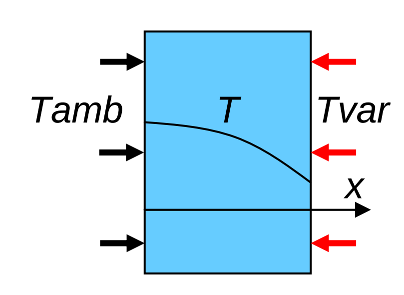
Caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre : bilan de la littérature

Octobre 2011

Laurent, J-P. Contribution à la caractérisation thermique des milieux poreux granulaires, Thèse, INPG Grenoble, 226 p., 1986.

Modélisation sans effet d’humidité :

Profils de température 24 à 48 - 48 à 72 - 72 à 96 heures



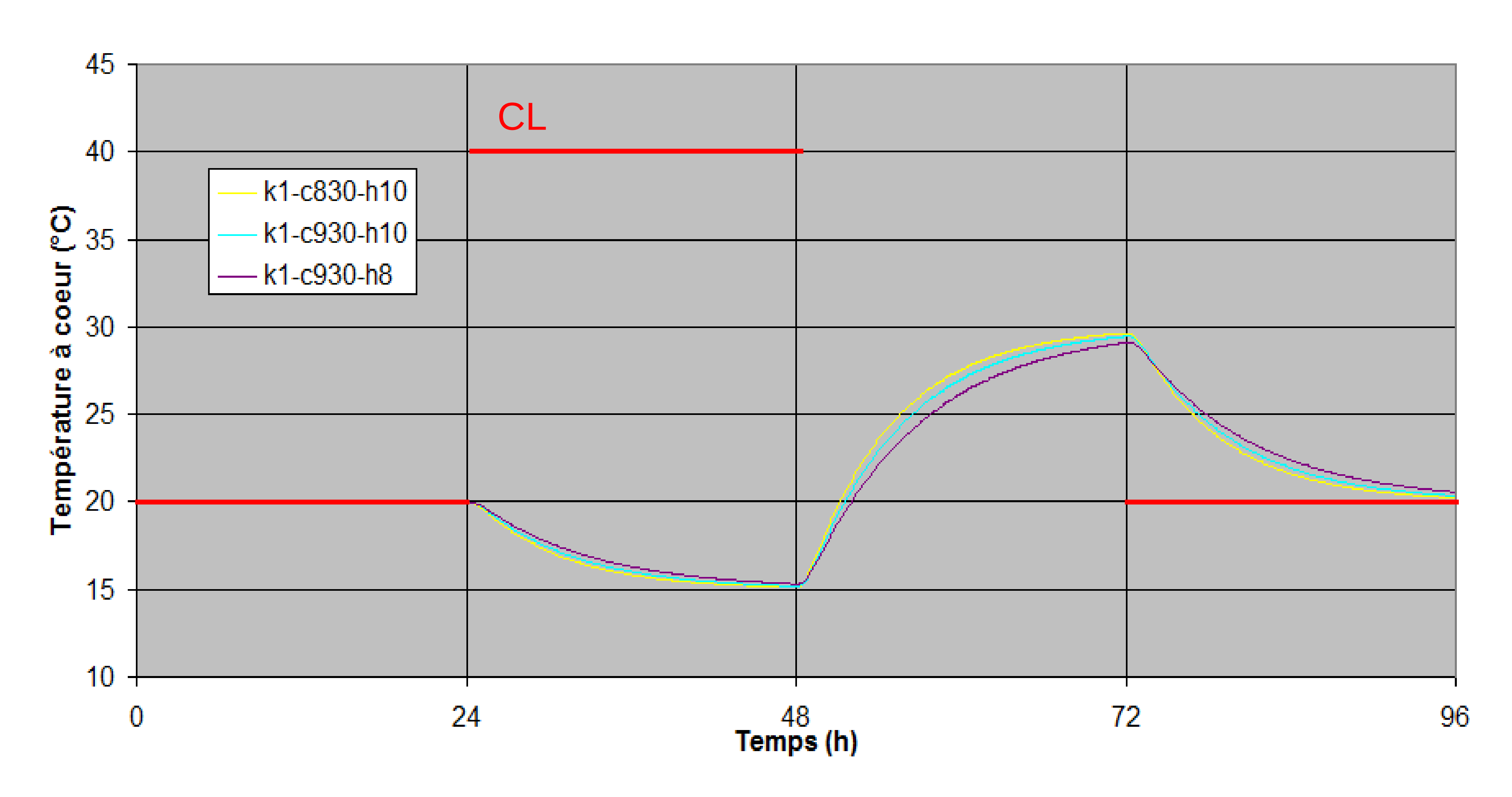
température (°C)

35
30
25
20
15
10

0 0,2 0,4 0,6 0,8 1

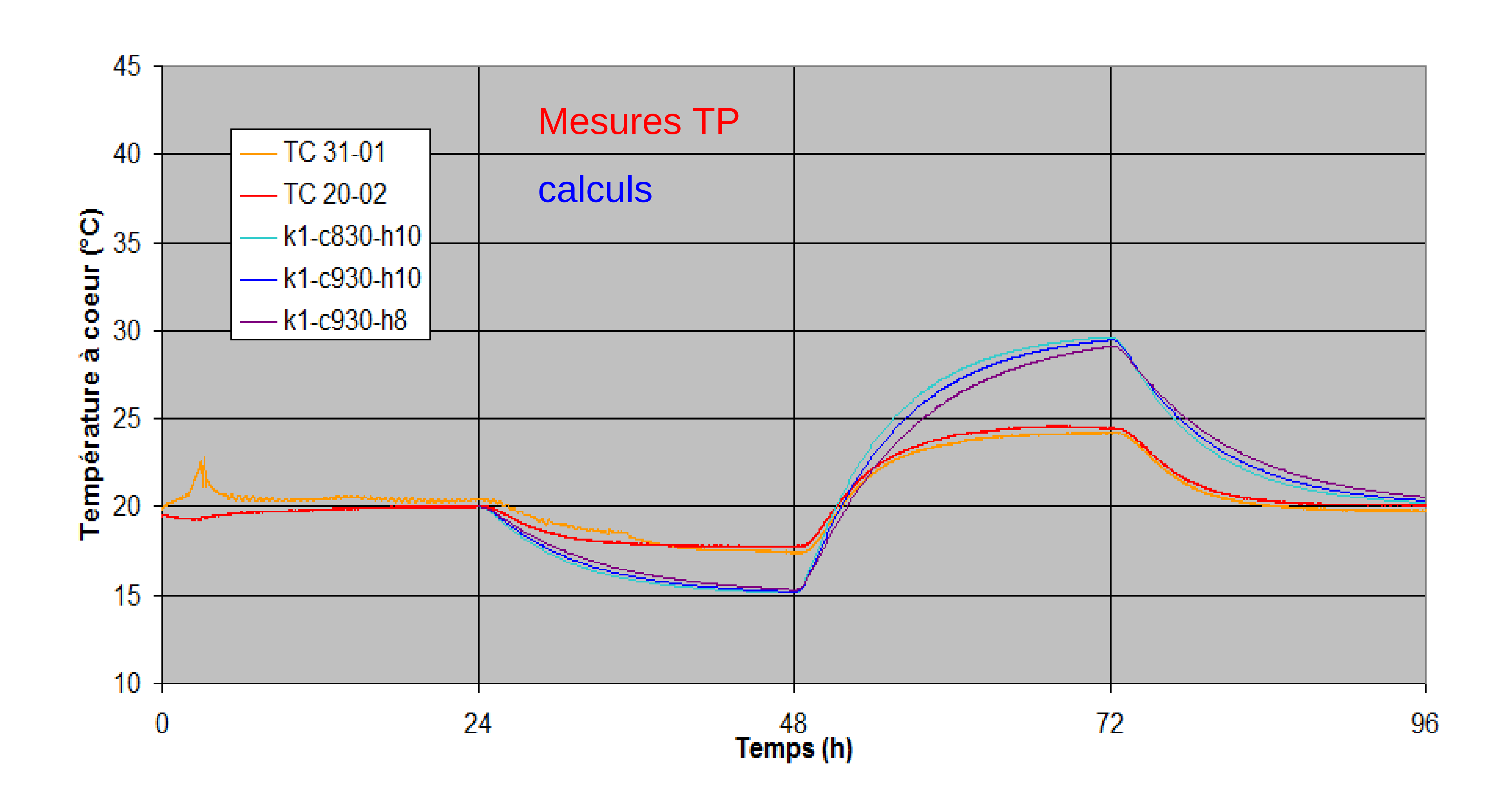
profondeur/épaisseur

Modélisation sans effet d’humidité :

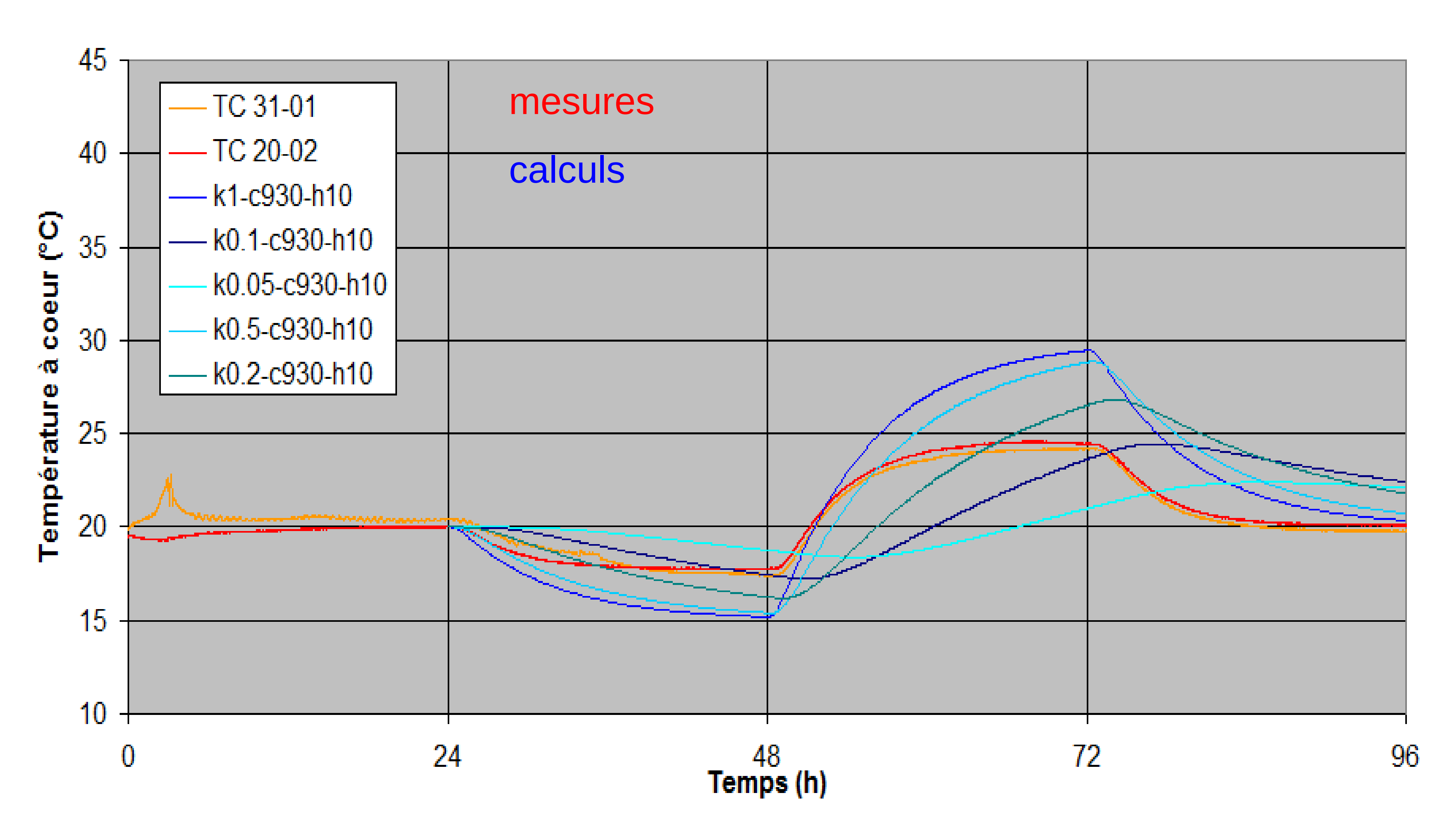


Influence des paramètres faible

Comparaison calcul-essais :



Comparaison calcul-essais conductivité :

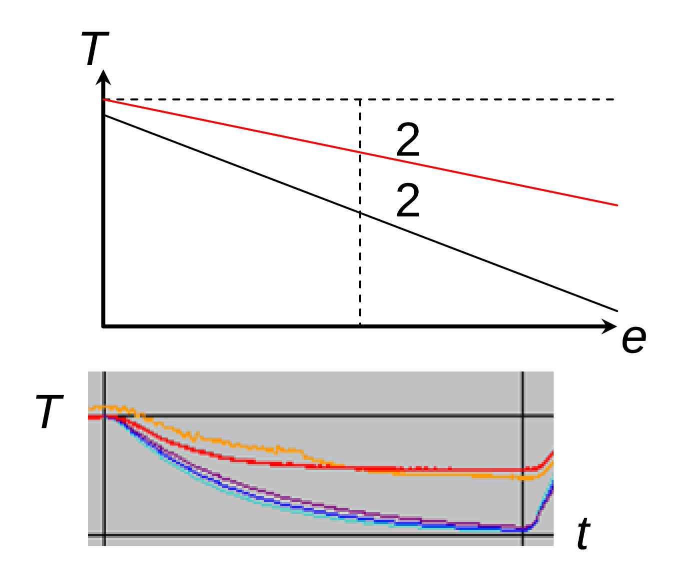


Amplitude équivalente à matériau conductivité de 0.1 $Wm^{-1}K^{-1}$

Evaluation écart :

Hypothèse écart d'énergie utilisée pour évaporer de l'eau :

$$m_t \cdot C_p \cdot \Delta T = m_e \cdot \Delta_{vap} H \rightarrow \frac{m_e}{m_t \Delta T} = \frac{C_p}{\Delta_{vap} H} = \frac{830}{330\,10^3} = 0.25\% / °C$$

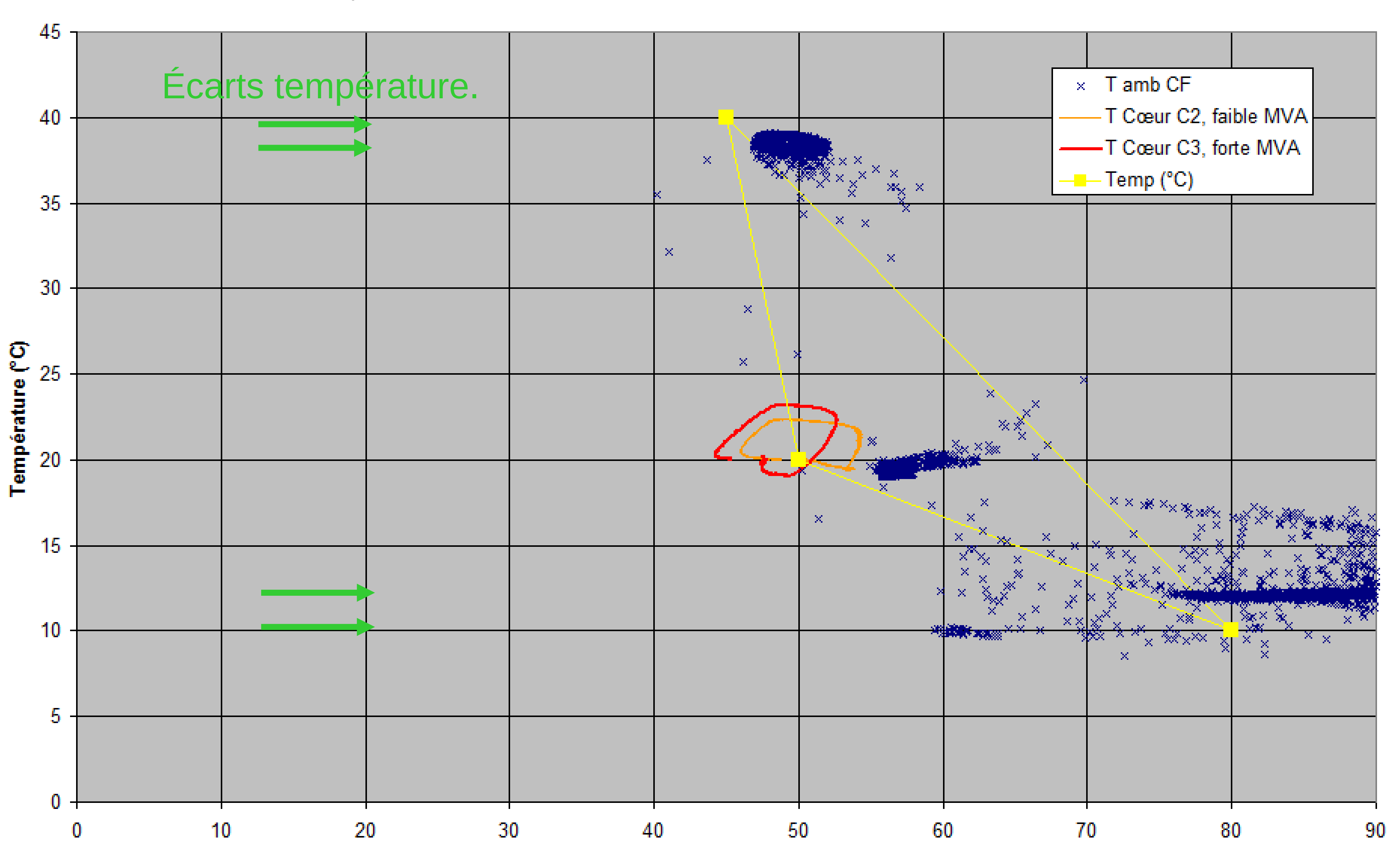


Ecart max moyen sur l'épaisseur ~2°C

Evaporation de 0.5 % d'eau donne écart de 2°C dans le mur

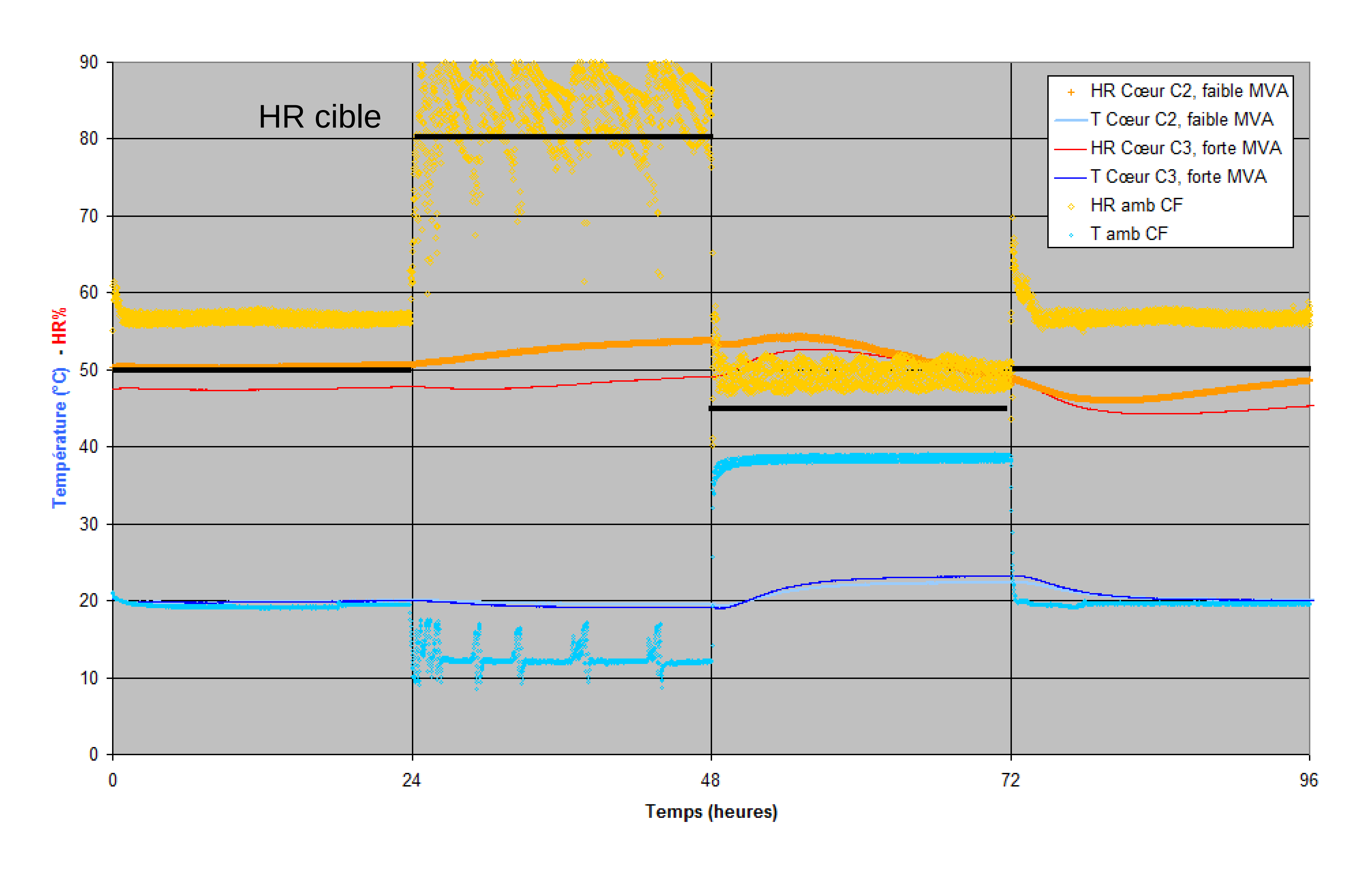
Terre - Chènevotte :

90-10 : 3 essais, très similaires



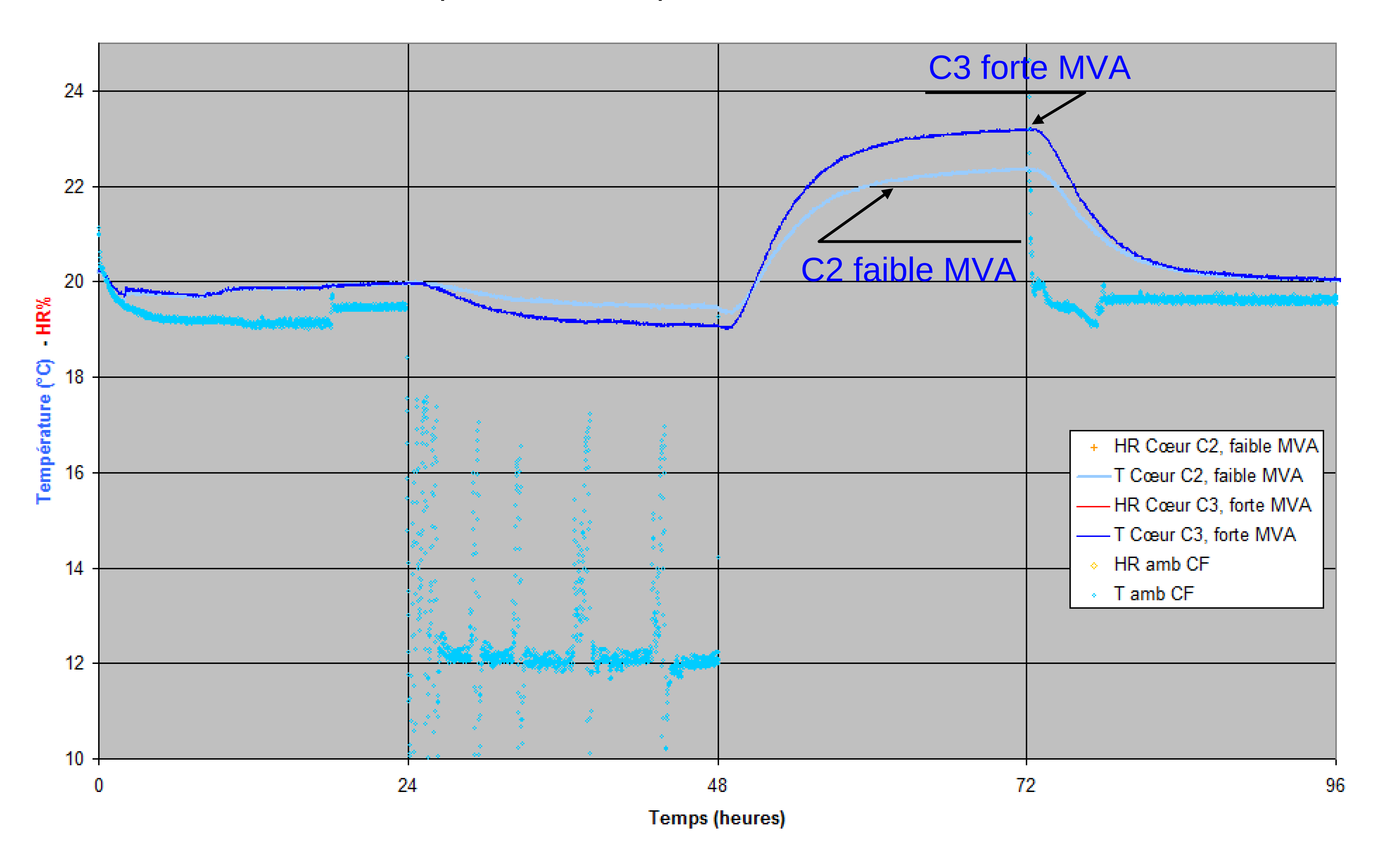
Terre - Chènevotte :

90-10



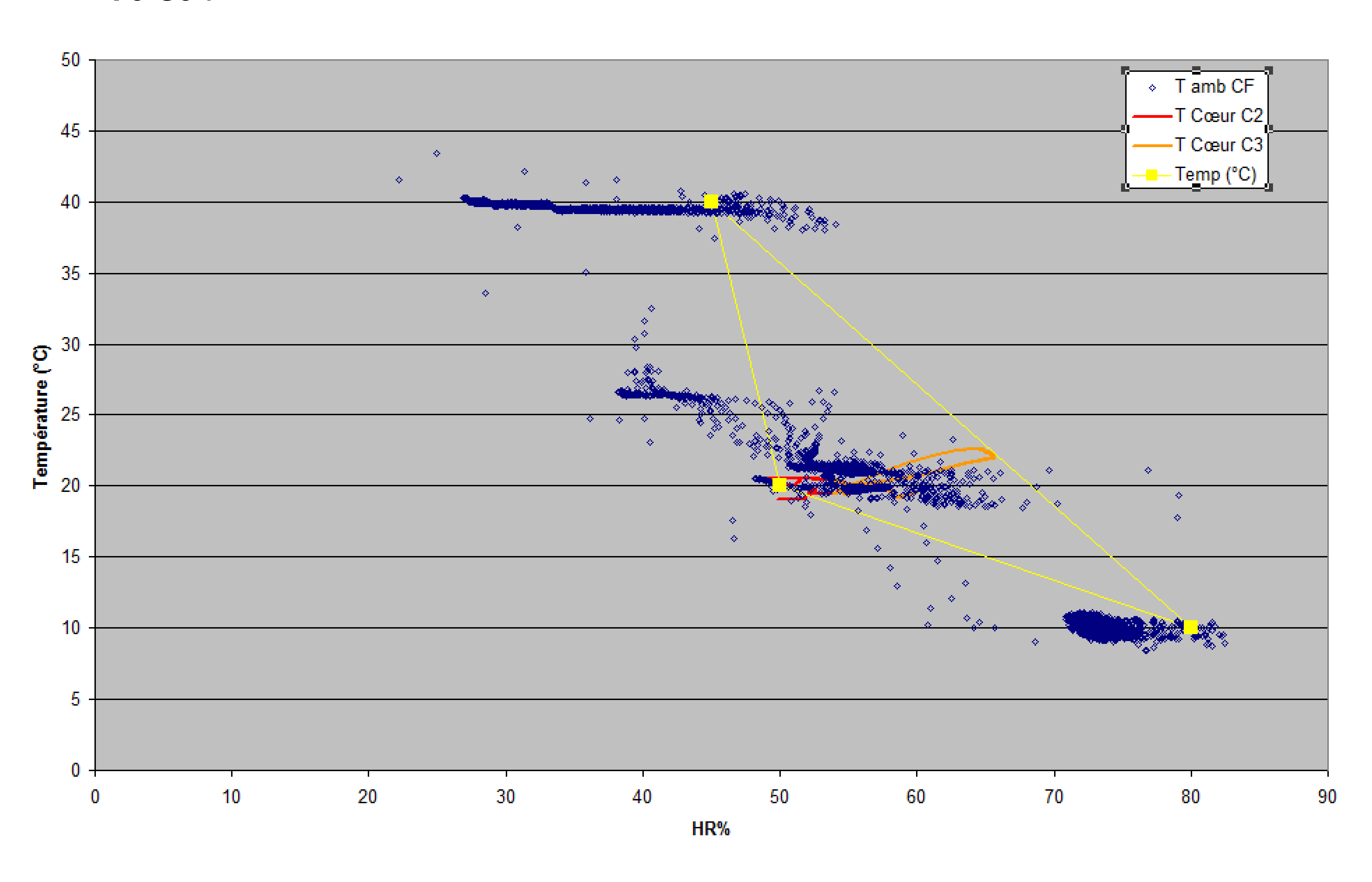
Terre - Chènevotte :

90-10 : Evolution température : 2 capteurs : forte et faible MVA



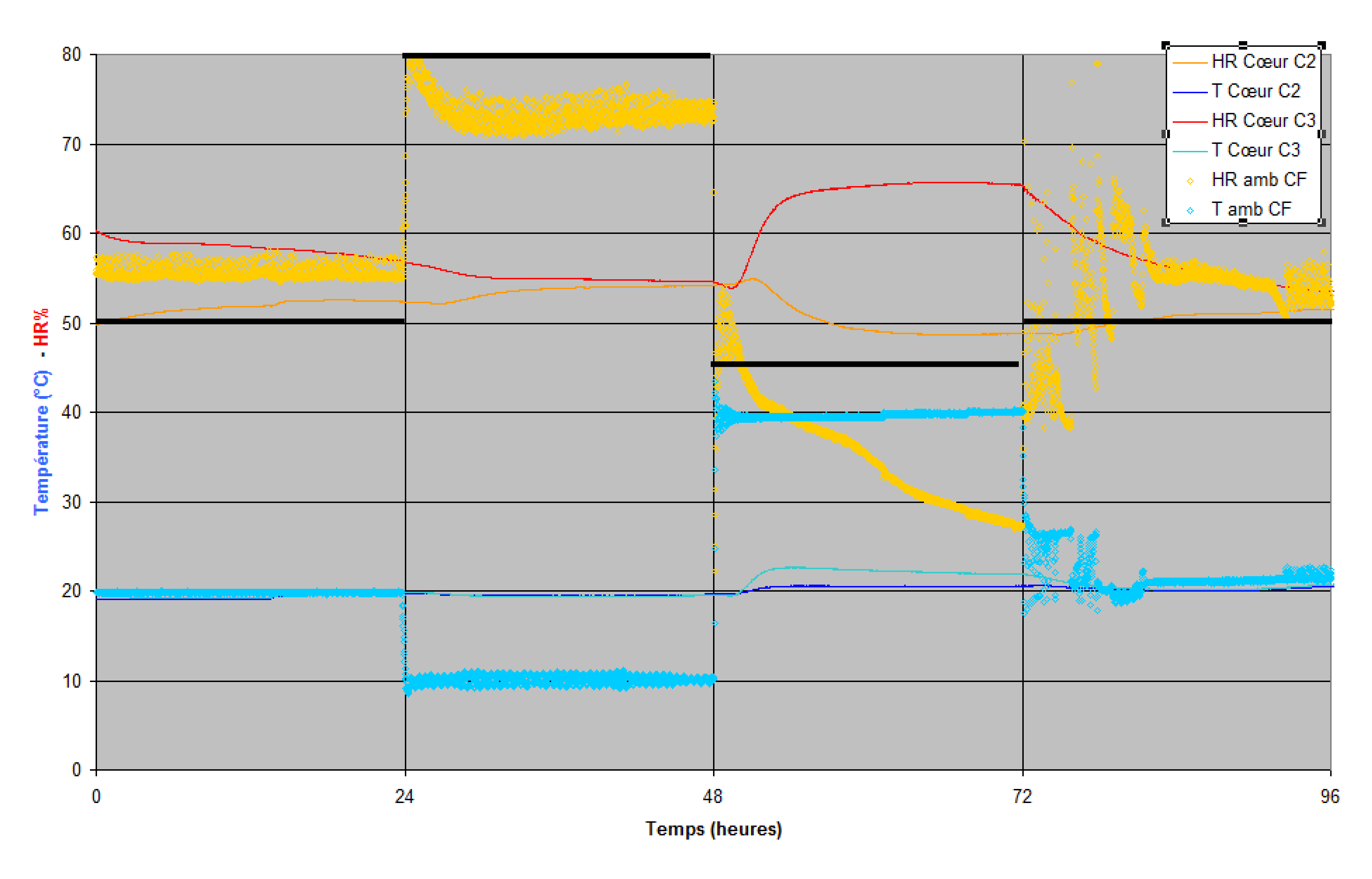
Terre - Chènevotte :

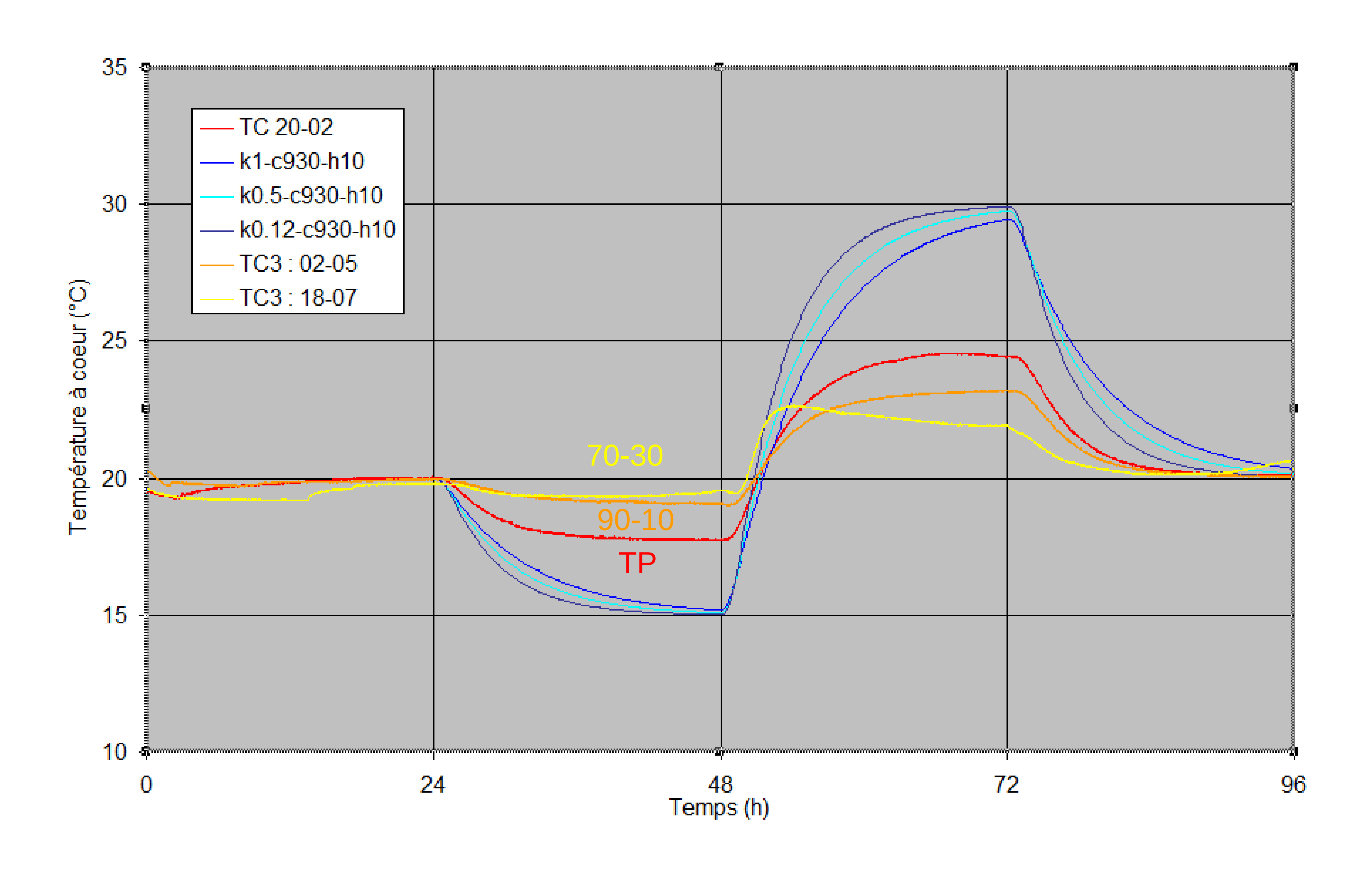
70-30 :



Terre - Chènevotte :

70-30 :




Comparaison simulation - mesures :
35
30
25
20
15
10
0
24
48
72
96
Temps (h)
Température à coeur (°C)
TC 20-02
k1-c930-h10
k0.5-c930-h10
k0.12-c930-h10
TC3 : 02-05
TC3 : 18-07
70-30
90-10
TP

Conclusion :

L’eau semble amortir les variations de température

Terre k = 1,1 équivalent à k ~ 0.1

10 % chanvre très bon compromis.

Rôle de l’humidité à préciser

Modéliser le comportement thermo-hydrique.

ANNEXE 15

Mélanges AC0100-chènevotte (ENTPE-groupe CB-INSA)

Bilan des essais à l'ENTPE

L. Ronsoux, C. Flament

Programme RGCU C2D2-BAE

Mélanges AC0100 et chènevotte

Mars 2012

Objet des essais :

Le but des essais est de caractériser des mélanges d'AC0100 et de chènevotte dans deux proportions pondérales, 85/15 et 70/30, afin d'observer en fonction des conditions de fabrication et conservations l'apparition ou non de développement de champignons. De plus, cela a été l'occasion d'estimer l'effet d'un dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium.

La caractérisation des mélanges portent sur la mise en œuvre, le développement de moisissures ou champignons, les résistances mécaniques après séchage et les performances thermiques.







I Objectif

Suite à la réunion du 25 janvier 2012 à l'ENTPE de Vaulx en Velin, avec les Carrières du Boulonnais, CRAterre, l'ENTPE et l'INSA de Lyon, il a été convenu d'effectuer une série d'essais afin de partager les expériences, mettre en évidence de potentiels développements de moisissures et caractériser mécaniquement et thermiquement les matériaux.
Des problèmes de développement de moisissures ont été évoqués lors de la fabrication de mélanges d'AC0100 et chènevotte dans les proportions pondérales 85% de terre et 15% de chanvre. Un tel développement microbien est préjudiciable pour une production industrielle de carreaux de terre-chanvre.

Les essais prévus comprennent 3 types de mélange qui sont :
-Mélange très fibré de proportions terre-chanvre 70/30
-Mélange de proportions terre-chanvre 85/15, correspondant au type de mélange retenu industriellement
-Mélange de proportions terre-chanvre 85/15 avec ajout d'un dispersant

II Mélanges et mise en œuvre

Les mélanges sont préparés en bétonnière avec une première étape où la terre est introduite dans l'eau puis une seconde étape où la chènevotte est incorporée progressivement.

Le tableau ci-dessous résume les préparations d'éprouvettes de format 16x32 par compactage léger par couches d'environ 5cm. Les pourcentages sont exprimés en masses sèches de matière.

Désignation	terre		chanvre		HMPNa	w_ini	MVA (g/cm3)		
	type	%	type	%	%	(%)		moy.	écart type
CL7328F	AC0100	70	chanvribat	30	-	81,9	635,1		
CL7327F	AC0100	70	chanvribat	30	-	81,9	634,3	632,6	3,6
CL7330F	AC0100	70	chanvribat	30	-	81,9	628,5		
CL8103F	AC0100	85	chanvribat	15	-	53,5	1152,8		
CL8104F	AC0100	85	chanvribat	15	-	53,5	1153,3	1174,1	36,5
CL8106F	AC0100	85	chanvribat	15	-	53,5	1216,2		
CL8103FHMP	AC0100	85	chanvribat	15	0,5	45,0	1128,7		
CL8104FHMP	AC0100	85	chanvribat	15	0,5	45,0	1141,8	1141,8	13,1
CL8106FHMP	AC0100	85	chanvribat	15	0,5	45,0	1154,8		

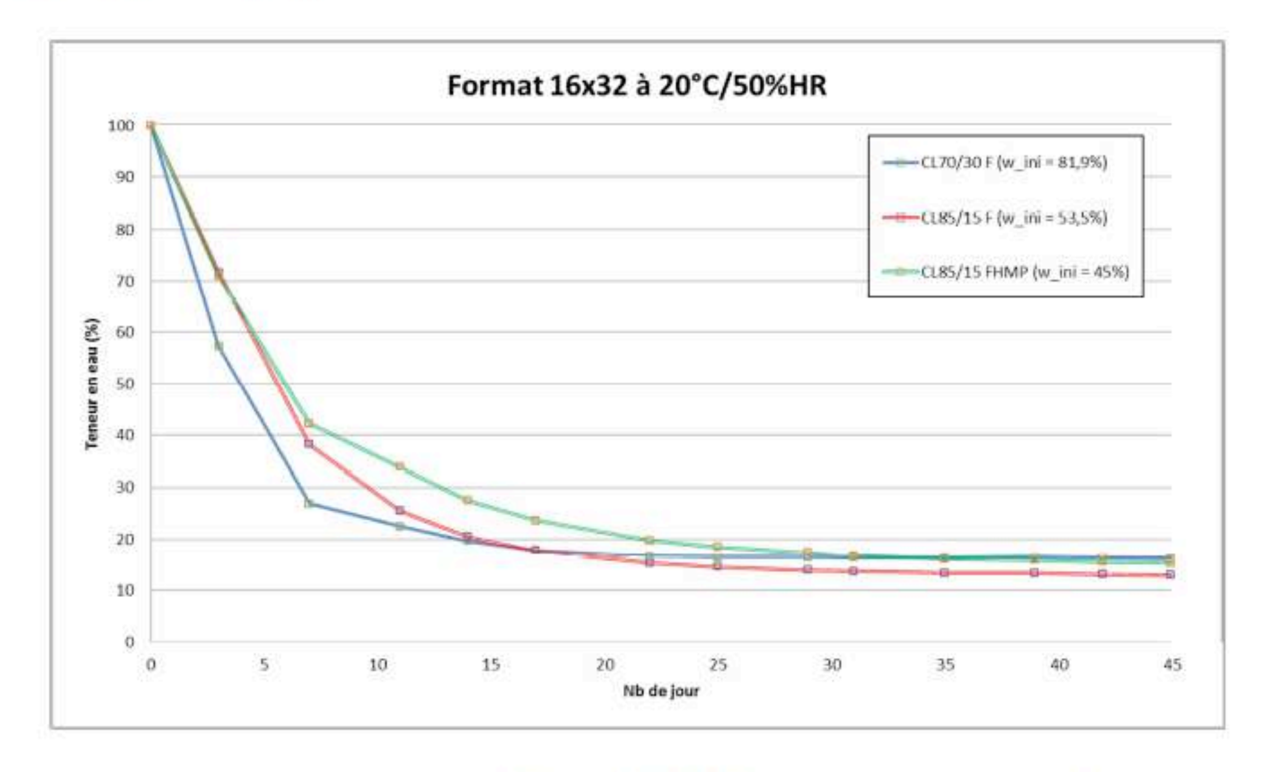
Les mélanges de type 70/30 montrent clairement des masses volumiques inférieures aux mélanges de type 85/15. Les mélanges les plus fibrés nécessitent une quantité d'eau à la mise en œuvre significativement supérieure, en raison de la proportion de chanvre supérieure, matériau qui possède un fort pouvoir d'absorption d'eau.

L'ajout du dispersant permet de réduire la quantité d'eau à la mise en œuvre pour une consistance comparable. Cette réduction d'eau est due principalement à la dispersion des plus fines particules de la terre, en particulier les argiles, libérant ainsi l'eau piégée précédemment dans les amas.

III Cinétique de séchage

La cinétique de séchage est estimée par le suivi de masse d'éprouvettes de format 16x32 stockées à 20°C et 50%HR.

Les résultats, résumés dans le graphique ci-dessous, sont exprimés en perte de masse relative. Le suivi de masse montre que le matériau le plus riche en chanvre, le 70/30, est le plus rapide pour évacuer son eau libre, comparé aux deux matériaux de type 85/15. Le 70/30 est un matériau qui atteint plus rapidement son état d'équilibre car le chanvre en quantité plus importante que pour les autres mélanges testés, permet d'évacuer l'eau présente au cœur des éprouvettes avec plus de facilité.
Concernant l'effet d'un dispersant, il semble que le matériau avec dispersant soit légèrement plus lent à atteindre son état d'équilibre. Ces résultats requièrent confirmation avant de dresser une conclusion.



Après plus de 40 jours de séchage à 20°C et 50%HR, aucun des mélanges n'a développé de moisissures ou champignons.

Esthétiquement, les deux matériaux de type 85/15 se distinguent par leur couleur de surface, comme visible sur la vue ci-dessous. Cette différence de teinte se limite à la surface externe au contact avec l'air, car les éprouvettes testées en compression ne présentent jamais cette teinte à cœur.



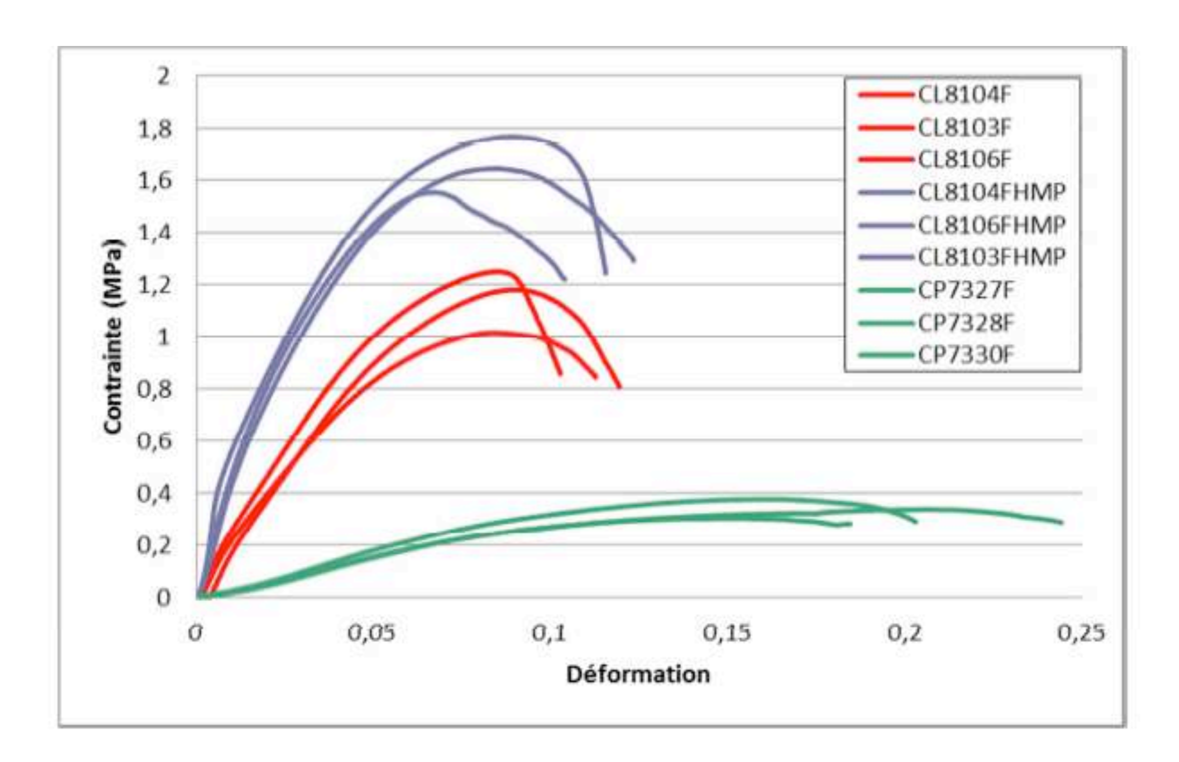
IV Résultats mécaniques et thermiques

Les performances mécaniques et les propriétés thermiques sont évaluées sur les éprouvettes de format 16x32 après un séchage à l'ambiante pendant 3 semaines suivi de 5 jours à 50°C pour limiter les écarts hydriques entre les différents mélanges.

Le tableau ci-dessous résume l'ensemble des résultats

AC0100	dispersant	nombre d' éprouvette	w_{init} (%)	ρ_{sec} (g/cm3)		λ (W/m.K)		fc (MPa)		E (Gpa)
				moy.	écart-type	moy.	écart-type	moy.	écart-type	moy.
CL73	-	3	81,9	**0,35**	*0,01*	**0,11**	*0,00*	**0,3**	*0,0*	0,4
CL81	-	3	53,5	**0,77**	*0,01*	**0,22**	*0,02*	**1,2**	*0,1*	2,0
CL81disp	0,5% HMPNa	3	45,0	**0,79**	*0,00*	**0,26**	*0,02*	**1,7**	*0,1*	4,7

Le graphe présenté ici montre les courbes contrainte-déformation pour les différents essais de compression réalisés et illustre les différences significatives de performances.



Le mélange le plus fibré étant le plus léger, il montre les performances thermiques les plus isolantes et les performances mécaniques les plus faibles. La comparaison avec la terre pure compactée à l'optimum Proctor, non testée ici, indique une masse volumique divisée par environ un facteur 5 et la conductivité par un facteur 10.

Les mélanges 85/15 avec et sans dispersant se distingue, à l'état sec, faiblement par leur masse volumique. Au final, ils montrent une légère différence de conductivité thermique et une différence significative de performance mécanique, liée vraisemblablement à la dispersion des plus fines particules.

Conclusions principales :

Les deux proportions testées (85/15 et 70/30) conduisent à des mélanges de masse volumique différente, liée à la teneur en chènevotte et à la demande en eau pour une mise en œuvre comparable. La masse volumique sèche est doublée, proche de 0,75g/cm3 pour 85/15 à 0,35 g/cm3 pour 70/30.

Le besoin en eau est réduit, de près de 15%, par l'ajout du dispersant, dans une formulation 85/15.

Le développement de moisissures ou champignons n'est pas apparu au cours du séchage, pour aucune des formulations testées.

Les performances mécaniques sont en lien avec la masse volumique des mélanges, c'est-à-dire plus le mélange est dense plus la résistance à la compression est élevée. L'ajout du dispersant permet d'atteindre des performances mécaniques significativement supérieures, environ 40%.

Les performances thermiques sont, comme pour les mécaniques, en rapport avec la masse volumique des mélanges.

ANNEXE 16

Rapport de stage de Joris Neyssenssas (CARACOL)



Rapport de stage

Neyssensas Joris

Sujet du stage : Béton d'argile environnemental

Stage de fin d'études
Département Science et Génie des Matériaux, INSA Lyon
Année 2010-2011
Tuteurs : Martin Pointet (Caracol) et Yves Jorand (INSA)

jneyssensas@gmail.com

Caracol construction
54 bis rue Abbé Grégoire
38000 Grenoble

Table des matières

Introduction **3**

Laboratoire **4**

Projet de dalle **5**

Objectif 5
Tests effectués 5
Le chantier 7

Projet béton d'argile **8**

Caractérisation de la terre 8
Test de mélange 9
Protocole pour réaliser les éprouvettes *9*
Résultats *9*
Test de la languette 10
Caractérisation du mélange 11
Test à échelle plus grande 11
Festival grain d'Isère aux grands ateliers *11*
Test de dalle *13*
Mise en œuvre et analyses sur chantier 13
Les réalités du chantier *13*
Mise en place d'un protocole de prélèvements et d'analyses sur chantier *14*

Bilan et perspectives **16**

Annexe **17**

Introduction

Dans un contexte écologique et environnemental en plein développement, le domaine de la construction a de grand progrès à faire étant donné qu'il est le plus grand responsable des émissions de gaz à effets de serre. Nombreux sont ceux qui se lancent dans cette direction, sous le label d'éco-constructeur. Parmi ceux-là, il y a ceux qui ont opté pour la terre comme matériau écologique, et ainsi d'utiliser l'un des matériaux le plus foisonnant de notre terre, et permettre également de ne pas faire appel au ciment, qui est très gourmand en énergie lors de sa mise en forme.



C'est dans ce cadre qu'intervient le sujet de mon stage, qui se focalisa sur une recherche en cours, intitulé « béton d'argile environnemental ». Mon travail fût de participer à des analyses de terres (granulométrie, sédimento-métrie) et à des formulations de bétons d'argile (liant argileux + squelette granulaire + dispersant/coagulant/ stabilisant) dans le cadre de chantiers expérimentaux pour : dalle chauffante en béton d'argile et mur porteur en béton d'argile. Jai également participé à ces chantiers pour le suivi et la qualité des matériaux mis en œuvre. Lors du festival Grains d'Isère 2011, j'ai pris part à la réalisation de différents prototypes et échantillons en bétons d'argile allégés et à forte densité.

Ce rapport sera intégré au compte rendu remis au ministère de l'écologie dans le cadre du projet C2D2 "béton d'argile environnemental" pour lequel Caracol est partenaire. Il détaillera le plus précisément possible les actions et tests menés durant le stage afin que les expériences réalisées et que les résultats obtenus puissent être utiliser par la suite par les chercheurs et scientifiques faisant parti du projet BAE (béton d'argile environnemental).

Le stage fût sous la tutelle de la SCOP Caracol construction, entreprise composée de 8 salariés, et qui réalise des chantiers, des formations et des études sur la construction en terre.

Je ne rentrerai pas en détail sur les aspects micrométrique, la physique du tas de sable ou bien encore celle du château de sable ; ces domaines étant très bien expliqué dans plusieurs ouvrages que je ne peux que conseiller : « Bâtir en terre » de Romain Anger et Laetitia Fontaine ainsi que le « Traité de construction en Terre » publié par le laboratoire Craterre de l'école d'architecture de Grenoble.

Ce rapport sera également présenté suivant la chronologie de mon stage et commencera donc par traiter des essais et tests réalisés pour le coulage d'une dalle, puis des tests et analyses pour le béton d'argile utilisé dans la construction de murs porteurs et enfin traitera de la mise en place de prélèvements sur chantier, en partenariat avec l'INSA de Lyon et l'ENTPE.

Laboratoire

Avant d'introduire et de présenter mes projets il est important de définir mon cadre de travail et plus particulièrement mon « laboratoire ».

Le laboratoire (Figure 1), comme mentionné si dessus, fût installé dans une partie de l'atelier de Caracol. La température y fût en général ambiante (variant entre 16°C et 22°C) et l'humidité assez constante et normale (humidité relative d'environ 50%).

Côté matériel, outre celui que l'on trouve dans tout atelier de maçonnerie (truelle, taloche, saut, pelle, malaxeur, serre-joint,...), je disposait aussi d'un matériel plus spécifique afin de mener à bien mes différentes expériences :



Figure 1 Laboratoire où se sont déroulé mes expériences

- Une balance électronique d'une précision de 0,2g (max 6kg)
- Un pèse personne d'une précision de 100g
- Un ensemble de tamis de laboratoire de 2cm à 0,08mm
- Des moules cubiques de 10cm (10 moules de 3 cubes)
- Des moules cylindriques 16*32 (17 moules)
- Un cône d'Abraham
- Une table à chocs
- Un moule pour le test du 8
- Des pichets doseurs
- Un four ménager

En plus de ce matériel spécifique, je disposais de l'accès à la presse hydraulique des laboratoires du Craterre afin de pouvoir tester mes différents essais à la compression.

Ce laboratoire a été amélioré au cours du temps, avec la fabrication de certains moules comme celui du 8, des cylindres, ou encore des différents coffrages pour les tests à une échelle plus grande ; qui ont fait parti du travail que j'ai réalisé durant mon stage.

Projet de dalle

Objectif

Mon premier projet, fût de mettre au point une formulation avec de la terre permettant de réaliser une dalle enrobant des tuyaux chauffants disposés sur le sol d'un chalet situé dans le Beaufortin et ainsi apporter une masse capable d'emmagasiner la chaleur et protéger les tuyau lors de la réalisation de la deuxième et dernière couche.

Le but était de pouvoir utiliser une projeteuse, machine permettant de faire le mélange et d'apporter la matière à l'aide d'un tuyau jusqu'à l'endroit désiré. Ainsi, il était nécessaire de trouver un mélange assez liquide et contenant pas de grains au dessus de 5mm afin de pouvoir passer dans la machine. Il fallait également trouver un mélange qui ne prennent pas trop vite (pour éviter de boucher la machine), mais il était aussi nécessaire que celui ci ne sèche pas trop lentement et qu'il soit assez résistant afin de permettre le passage et la continuité des travaux avant la réalisation de la deuxième et dernière couche en terre battue ou béton d'argile.

Tests effectués

L'idée première, et qui fût maintenue jusqu'à la fin, fût d'utiliser des fines argilo-calcaires (FAC) provenant d'une carrière au nord de la France ayant plusieurs milliers de tonnes de cette terre comme déchet.

Pour réaliser cette formulation, nous avons opté pour le test de la pastille, qui consiste à mouler le mélange préparé dans une section de 3cm d'un tube en PVC et ainsi observer après séchage, le retrait, la friabilité et la cohésion (de façon empirique : en cassant la pastille à la main) de la pastille obtenue (Figure 2).



Figure 2 : Test de la pastille avec différents mélanges

Dans un premier temps, nous avons testé différents mélanges terre/sable avec différents ratios et types de sable.

Ratio	FAC (g)	Sable 0-4 (g)	Sable 0-12 (g)	Teneur en eau (% massique)	Résultats/Remarques
1 2	501,2	1001,4		20,02	Rétracte
1 3	399,6	1201,6		21,28	Rétracte
1 4	300,2	1207,4		19,27	Solide et rétracte peu
1 1 1	401	401		18,33	Manque de cohésion
1 1,5 1,5	302,4	452,4		18,4	Manque de cohésion
1 2 2	250	500		16,08	Manque de cohésion
1 2,14	350		750	20,39	Peu cohésif
1 3	250		750	16,67	Peu cohésif
1 4	250		1000	14,55	Peu cohésif

Tableau 1 Essais de différents mélanges terre/sable

Les résultats de ces premiers tests nous ont poussé à partir sur un mélange composé d'une masse de terre pour quatre de sable 0-4, les autres mélanges manquant de cohésion ou ayant trop de retrait (Tableau 1).

Une fois notre mélange terre sable établi, nous avons testé par la suite plusieurs additifs avec différents dosages. Nous avons utilisé de la cellulose, du ciment 32,5, du plâtre, de la caséine, du ciment fondu et de l'acide citrique (Tableau 2).

Ratio	FAC	Sable 0-4	Cellulose	Ciment 32,5R	Plâtre	Total	Mélange eau+cellulose	Résultats/Remarques
1 4	20,00%	80,00%	7 g/L			100,00%	18,00%	Apparition d'une couche hermétique
1 4	20,00%	80,00%	14 g/L			100,00%	20,80%	Apparition d'une couche hermétique
1 4	20,00%	80,00%	21 g/L			100,00%	21,30%	Apparition d'une couche hermétique
1 4	20,00%	80,00%	28 g/L			100,00%	23,10%	Apparition d'une couche hermétique
1 4	20,00%	80,00%	7 g/L			100,00%	20,00%	Avec fibres : solide mais toujours problème de séchage
1 4	19,60%	78,40%	7 g/L	2,00%		100,00%	19,70%	Peu solide et long à sécher
1 4	19,20%	76,80%	7 g/L	4,00%		100,00%	19,20%	Peu solide et long à sécher
1 4	19,60%	78,40%	7 g/L		2,00%	100,00%	17,80%	Peu solide et long à sécher
1 4	19,20%	76,80%	7 g/L		4,00%	100,00%	21,00%	Peu solide et long à sécher

Tableau 2 Premiers essais d'additifs

Suite à ces tests, nous nous sommes aperçus que la caséine et que la cellulose avaient tendance à créer une pellicule dure et hermétique qui empêchait le reste de la pastille à sécher. Le ciment fondu prenait quant à lui trop vite, le ciment 32,5 apportait peu de cohésion et le plâtre prenait soit trop vite, soit apportait trop peut de cohésion à faible quantité.

Ratio	FAC	Sable 0-4	Cellulose	Ciment 32,5R	Ciment fondu	Platre	Caséïne	Eau (%massique)	Résultats/Remarques
1 4	20,00%	80,00%	2 g/L					20,20%	Pas concluant
1 4	20,00%	80,00%	4 g/L					16,70%	Pas concluant
1 4	19,60%	78,40%		2,00%				18,00%	Pas solide, pas de retrait
1 4	19,20%	76,80%		4,00%				17,00%	Pas solide, pas de retrait
1 4	19,60%	78,40%			2,00%			14,80%	Prise <30min Pas solide, pas de retrait
1 4	19,20%	76,80%			4,00%			15,30%	Prise <1h Pas solide mais pas de retrait
1 4	19,00%	76,00%				5,00%		19,10%	Prise <45min Solide
1 4	18,00%	72,00%				10,00%		171,00%	Prise <15min Solide
1 4	17,00%	68,00%				15,00%		208,00%	Prise <20min Solide
1 4	19,60%	78,40%					2,00%	18,00%	rétracte, solide et peu friable
1 4	19,20%	76,80%					4,00%	16,00%	rétracte, solide et peu friable
1 4	18,80%	75,20%					6,00%	14,00%	rétracte, solide et peu friable
1 4	18,40%	73,60%					8,00%	13,00%	rétracte, solide et peu friable

Tableau 3 Deuxièmes essais d'additifs

Lors de notre deuxième série d'essais (Tableau 3), nous nous sommes aperçus que le plâtre, à raison de 10% en masse du mélange sec, apportait un bon compromis retrait/solidité mais prenait encore trop vite. Nous avons donc décidé de continuer nos tests avec ce mélange, et en y ajoutant de l'acide citrique pour retarder la prise du plâtre et ainsi faciliter son utilisation sur chantier. Nous avons opté, par mesure de sécurité, à 2% en masse d'acide citrique par rapport à la masse de plâtre (soit 0,2% par rapport au total). Il s'est avéré que sur chantier cela retardait trop la prise, et l'on a fini par ne doser que 0,05% d'acide citrique. Le mélange final étant celui illustré dans le Tableau 4.

Type	Mélange en masse
Sable 0-5	72,00%
FAC	18,00%
Plâtre	10,00%
Acide citrique	0,05%
Total	100,05%
Eau à rajouter	20,00%

Tableau 4 Mélange final utilisé pour la dalle

Le chantier

Le chantier s'est déroulé dans le Beaufortin, dans un chalet en rénovation. Les réalités du chantier sont bien différentes de celles du laboratoire. Les matières ne sont pas toutes sèches, le mélange pas aussi homogène, les conditions de séchage différentes, ... Bref, c'est une toute autre échelle, et il faut prendre en compte l'humidité des matières, le stockage et conditionnement de celles-ci ainsi que leur disposition afin de faciliter le plus possible la préparation du mélange mais sans prendre le risque de mettre l'approvisionnement en eau à côté des sacs de plâtre.



Figure 2 Visualisation du sol recouvert de tuyau chauffant avant coulage de la dalle

Le chantier mis plus de temps que prévu, car il a fallu apprendre à maîtriser le mélange et sa consistance, ainsi que la machine à projeter. A cela s'ajouta le fait que le chalet était, la plus part du temps, à l'ombre et dans une zone à forte humidité. Malgré cela nous finîmes par trouver un mélange utilisable, assez pâteux et avec moins de retardateur, auquel nous avons rajouté une trame afin qu'il fissure moins.

Étant donné que c'était mon premier chantier, je n'ai pas pris le réflex de vérifier la matière. Persuadé que c'était le même sable, je suis parti sur le même mélange que celui effectué en laboratoire. Malheureusement le sable venait d'une autre carrière et ne possédait pas les même caractéristiques, et il a fallut en cours de chantier réévaluer notre mélange. On apprend de ses erreurs, et il sera important à l'avenir de vérifier l'approvisionnement à chaque début de chantier.

Projet béton d'argile

Le projet béton d'argile, fût l'axe directeur de mon stage. Il s'agissait de mettre en place une formulation, une caractérisation et une mise en œuvre d'une terre pouvant être coulée et vibrée afin d'obtenir des murs porteurs, des cloisons ou même des dalles.

Pour arriver à cela, nous avons travaillé avec une terre spécifique, que nous avons au préalable caractérisé. Puis nous sommes passé à une série de tests afin d'obtenir le mélange le plus idéal possible, avant de faire des essais à plus grande échelle, et enfin couler notre premier mur porteur.

Caractérisation de la terre

Avant de commencer nos tests, nous avons caractérisé la terre avec laquelle nous souhaitions travailler. C'est une terre provenant d'une carrière située à Brézins. Au départ, c'est une terre que propose Akterre pour la construction en pisé. Dans ce cadre là, une fois extraite, elle est criblée à 10mm, puis mélangée avec des graviers jusqu'à 20mm. Dans le cadre de notre recherche nous avons préféré utiliser la terre criblée à 10mm et trouver notre mélange, adéquat au béton d'argile, en la mélangeant à différents dosages de mélange à béton 0-20.

C'est une terre plutôt grasse et très cohésive que nous avons caractérisée, qui est composée à 50% de particules inférieure à 80µm (Tableau 5, Figure 3), et qui se prête donc parfaitement aux tests que nous comptions faire.

Date	01/05/11				
Ech	Brézin Joris				Lionnel
mm	gr	%	gr	%	%
Tamis	Refus	R	Rc	Rc	Rc
20	0	0,0	424	100,0	100
10	35	4,6	424	95,4	98,1
5	110	14,5	389	85,5	89,6
2	83	10,9	279	74,6	78,1
1	35,6	4,7	196	69,9	74,3
0,4	52,4	6,9	160,4	63,0	67,2
0,2	61	8,0	108	54,9	59,4
0,08	47	6,2	47	48,7	51,9
-0,08	370				


Tableau 5 Granulométrie terre de Brézin 0-10

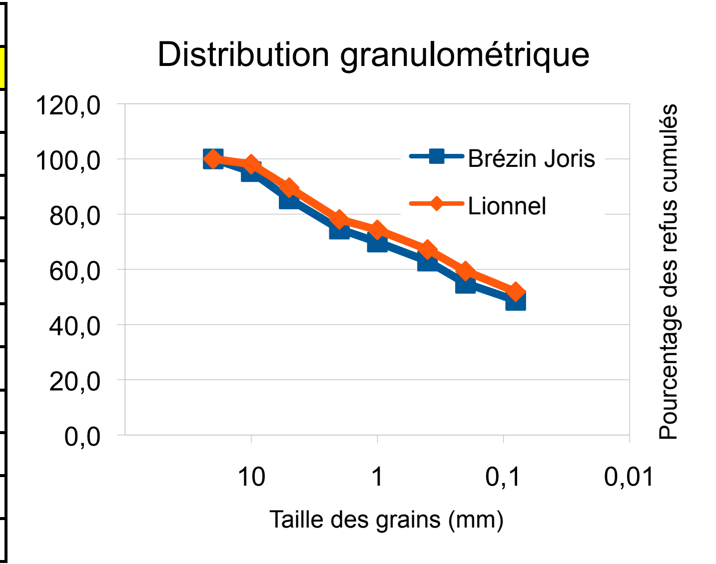


Figure 3 Courbe granulométrique terre 0-10

En comparant les courbes granulométriques que nous avons faites, à celle effectuées par Lionel (en thèse à l'INSA de Lyon) sur un autre prélèvement, nous nous apercevons que celles-ci sont assez proche et laisse penser que la terre est assez stable et nous permettra ainsi de rester sur un mélange inchangé sur nos futurs chantiers. Cela sera d'ailleurs confirmé, lors de la comparaison des mélanges de nos deux premiers chantiers.

Test de mélange


Figure 4 Éprouvettes cubiques stockées sous cure

Une fois la caractérisation de la terre effectuée, nous avons commencé nos différents essais et mélanges en suivant les résultats que Lionel avait pu obtenir lors de l'élaboration d'un mélange pour béton d'argile utilisé pour la construction d'un lotissement en Ardèche.

Pour la première partie de ces tests nous avons donc procédé à l'élaboration d'éprouvettes cubiques de 10cm. Nous avons réalisé plusieurs mélanges en partant d'un mélange constitué que de terre, puis nous avons petit à petit augmenté la quantité de sable à béton. Ainsi pour chaque mélange, nous l'avons stabilisé à 2, 4, et 6% en masse de ciment, et nous nous sommes aperçus qu'il y avait un optimum entre 2 et 4%. Chaque mélange possédait six éprouvettes que l'on curait par la suite, en les mettant sous plastique. Trois d'entre eux étaient testé à la compression à 7 jours, et les trois autres à 28 jours.

Parmi les mélanges testés il y eu aussi des mélanges au plâtre et à la chaux, mais qui ne furent pas concluant car très difficiles à décoffrer.

Protocole pour réaliser les éprouvettes

Lors de la phase de test, tout les constituants étaient secs et la terre préalablement concassée afin d'éviter toute agglomération. Les constituants furent ensuite pesés et mélangés à sec dans une grande poubelle propre à l'aide d'un malaxeur.

Une gâchée était prévue pour 6 moules et représentait donc un mélange de 15 kg. Une fois bien mélangé à sec, l'eau était rajoutée petit à petit jusqu'à la consistance souhaitée : mélange entre visqueux et liquide, c'est à dire dés lors que la terre s'étalait lorsqu'elle était soumise à des chocs.

Une fois la gâchée prête, le mélange était versé en trois fois dans les moules, auxquels ont faisait subir 20 chocs sur le sol afin de vibrer le mélange que l'on venait de verser.

Une fois rempli et arasé, les moules étais étiquetés et stockés sous cure jusqu'au test de la résistance en compression.

Résultats


Figure 5 Test à la compression

Pour choisir le mélange qui nous convenait le plus, nous avons décidé de prendre celui ayant la meilleur résistance en compression en utilisant que 3% de ciment, qui avait le moins de retrait, et qui était le plus facilement et rapidement décoffrable. Il s'est avéré que le mélange qui convenait le plus à cela était celui ayant un ratio terre sable de un pour deux et demi (Tableau 6).

Constituants (%pond.)	Mélanges																	
Date	20/04	20/04	20/04	21/04	21/04	21/04	26/04	26/04	27/04	27/04	27/04	28/04	28/04	12/05	12/05	12/05	12/05	12/05
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**
Ration Argile/Sable	**1 0**	**1 0,5**	**1 0,5**	**1 0,5**	**1 1**	**1 1**	**1 1**	**1 1,5**	**1 1,5**	**1 1,5**	**1 2**	**1 2**	**1 2**	**1 2**	**1 2**	**1 2**	**1 2**	**1 2,5**
Terre Brézins concassée	100	65,333	64	62,667	49	48	47	39,2	38,4	37,6	32,667	32	31,33	32,3	30	32,33	31,3	27,43
Sable SMAG roulé 0-20		32,667	32	31,333	49	48	47	58,8	57,6	56,4	65,333	64	62,67	64,7	60	64,67	62,7	68,57
Ciment 52.5		2	4	6	2	4	6	2	4	6	2	4	6	3				4
Plâtre															10			
Acide citrique															0,1			
Chaux vive																3	6	
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1	100,0	100,0	100,0
Mise en œuvre																		
Mélange (kg)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Température (°C)																		
Temps de mouillage																		
Eau (%)	17,0	15	15	16,0	15	13,5	14	12,5	12,5	13	13,0	13,0	13,0	13,0	14,0	13	14	12
Temps malaxage																		
Date démoulage	26/04	26/04	21/04	26/04	26/04	26/04	28/04	28/04	02/05	02/05	02/05	02/05	02/05	13/05	13/05	23/05	23/05	13/05
poids au démoulage (g)									2198	2204	2193	2196	2192	2200	2171	2163	2160	2261
Caractérisation																		
R.V (kg/m3)																		
M.V.A (kg/m3)																		
Cure humide (jour) avant RC7	0,0	8	8	7	7	7	8	8	7	7	7	6	6	11	0	11	11	11
Cure à l'air (jour) avant RC7	8,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	0	0	0
Cure humide (jour) avant RC28	0,0	40	40	39	39	39	34	34	33	33	33	32	32	34	34	34	34	34
Cure à l'air (jour) avant RC28	40,0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
Coffrage huilé	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui
R.C à 7 jours (MPa) (nb format)	0,5	0,35	0,78	2,52	0,38	1,64	2,72	0,425	1,2	3,43	0,38	1,6	2,1	1,55	2,04			2,59
Poids à 7 jours (g)	1762,0	2086	2088	2093	2134	2186	2157	2150	2207	2227	2210	2210	2203	2198	1977			2240
R.C à 28 jours (MPa) (nb format)	1,9	0,343	1,19	2,8	0,415	2,02	3,29	0,479	1,91	4,5	0,549	2,4	3,63	1,63	3,51	0,47	0,49	3,1
Poids à 28 jours (g)	1577,0	2051,1	2066,5	2100,5	2137,2	2157	2147,6	2176,3	2187,1	2175,7	2205,5	2175	2169	2185	1967	1985	1972	2270
R.C à 67jours (MPa) (nb format)																		
Observations : poids à la casse																		
Fissuration																		
Dépôts blancs																		

Tableau 6 Différents mélanges effectués et testés

Nous avons au final opté pour le mélange 18 que nous utiliserons avec un dosage en ciment à trois pourcents. Toutes les résistances à la compression ayant été faite juste après cure, les cubes n'étaient pas encore sec et allaient donc gagner en résistance après séchage à l'air libre. Nous recommandions par la suite une cure d'un mois sous plastiques pour les différents murs réalisés.

Test de la languette

Une fois notre mélange déterminé nous avons effectué le test de la « languette », test qui consistait à faire un cordon de béton d'argile de 1m*10cm*3cm et d'en déterminer le retrait sur 1,00m. Après séchage à l'air libre, condition de séchage le plus extrême, nous avons observé deux fissure d'un mm (voir photos ci contre), soit un retrait d'environ 2mm par mètre ce qui était négligeable vu les conditions de séchage. En effet, sous cure, l'eau s'évaporerait moins vite, et le ciment aurait le temps de réagir avec l'eau et ainsi diminuer fortement les risques de fissurations.

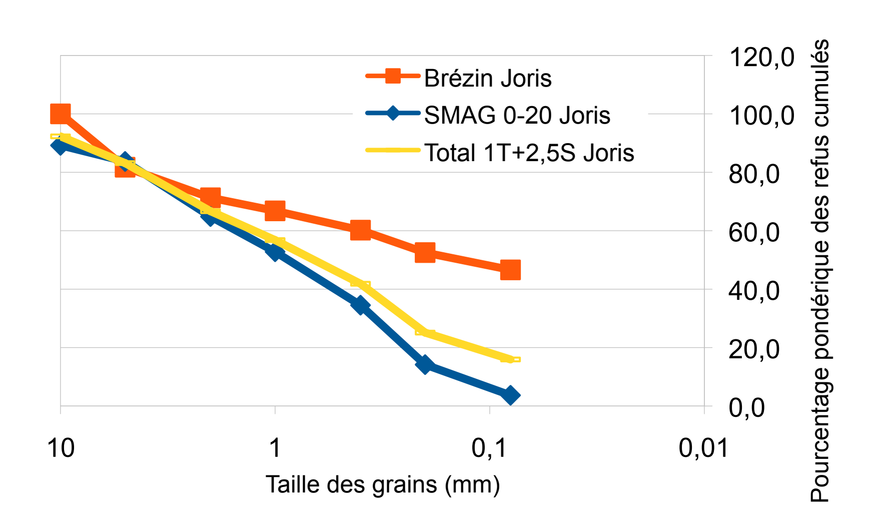




Caractérisation du mélange

Une fois le mélange choisi, nous avons également simulé une distribution granulaire à partir des courbes granulométriques effectuées sur la terre et le sable.

Ainsi en observant la courbe, on s'aperçoit que le mélange a tendance à avoir une courbe granulométrique proche d'une droite permettant ainsi un empilement apollonien, c'est à dire que chaque grain d'une certaine taille remplisse les interstices des grains de taille supérieure.



Test à échelle plus grande

Ce qui se passe au niveau microscopique est bien différent de ce qui se passe à l'échelle macroscopique. C'est la même chose entre l'échelle centimétrique et métrique. Il a donc été nécessaire de faire plusieurs tests à plus grande échelle, car les conditions de séchage ne sont pas les mêmes, les contraintes intrinsèques sont plus importantes, et les moyens de mise en œuvre différents.

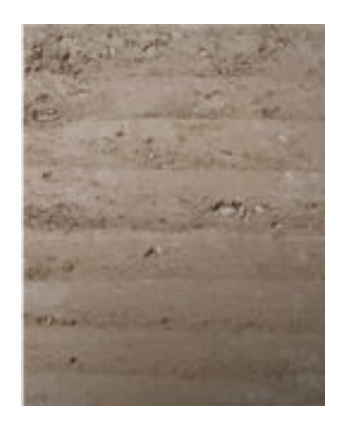
Ainsi nous avons d'un côté fait un essai de dalle combinant enrobage de tuyaux et béton d'argile, et nous avons profité du festival grain d'Isère aux grands ateliers pour expérimenter la mise en œuvre d'un mur en béton d'argile.

Festival grain d'Isère aux grands ateliers

Le festival grain d'Isère s'est déroulé du 23 mai au 3 juin aux Grands Ateliers de Villefontaine, et a réuni professionnels, étudiants, associations, et laboratoires qui durant deux semaines ont expérimenté et exposé différentes techniques et différents projets de construction en terre.

Caracol, en collaboration avec l'INSA et l'ENTPE Lyon a travaillé sur l'élaboration de plusieurs murs tests (1m*1m*0,2m), afin de pouvoir les caractériser aux laboratoires de l'ENTPE et en déterminer les propriétés thermiques, acoustiques et les transferts hydriques dans différentes conditions de simulation.

Parmi les cinq mur réalisés, il y en avait un en pisé (ci dessous photo de gauche), permettant ainsi d'avoir une référence par rapport à une technique de construction ancienne et très rependue dans la région ; un en béton d'argile (photo de droite), réalisé en partant du mélange élaboré auparavant ; et enfin trois autre bétons d'argile allégés composés de terre et de chanvre (photo du milieu), qui rentraient dans le cadre de recherche et de développement de Laurent Arnaud.









Pour chaque mur, une série de prélèvements et de mesures a été faite. Il a été nécessaire de faire des prélèvements des matériaux bruts et mélangés afin d'en calculer l'humidité et d'en faire une granulométrie, et de l'autre côté de réaliser trois carottes (échantillons cylindriques 16*32) par mur, avec les mélanges utilisés, afin de pouvoir les tester mécaniquement.



En ce qui concerne le mur en béton d'argile (photo de droite), un film plastique a été fixé aux planches de coffrage, apportant ainsi un effet lisse et régulier (voir photo ci contre). Le mur a été réalisé avec des matériaux secs et sous abris un jour de forte chaleur et d'humidité normale (25-30°C), et a été décoffré dès le lendemain en ne subissant aucune cure particulière et en séchant par la suite à l'air libre.

Malgré un décoffrage rapide et des conditions de séchage extrêmes, le mur s'est très bien comporté et l'on n'a pas observé l'apparition de fissures ou de défauts majeurs, cependant il a attiré l'attention et la curiosité de nombreux visiteurs impressionnés.

Enfin, j'ai pu, lors de ma dernière journée dans les locaux des grands ateliers, pratiquer quelques expériences avec Romain Anger, sur l'utilisation d'un superfluidifiant pour ciment avec de la terre. Les premières observations furent assez positives et étonnantes vis à vis de l'efficacité du produit à liquéfier notre mélange sans apport d'eau, et nous apporta de l'espoir et de la confiance pour l'avenir des recherches à ce niveau là.

Test de dalle

Notre autre essai à échelle plus grande, fût la réalisation d'une dalle de 1m², simulant ce que nous allions faire lors de notre chantier dans le Beaufortin. Cette dalle consistait à enrober des tuyaux chauffants posés sur des plaques de liège à l'aide de la première formule à base de FAC et de plâtre, et d'y passer une deuxième couche de finition en béton d'argile d'une épaisseur de 8cm. Pour lier ses deux couches il a été nécessaire d'humidifier la première couche sèche en surface, et d'appliquer une barbotine tramée entre celles-ci afin d'apporter une certaine cohésion.

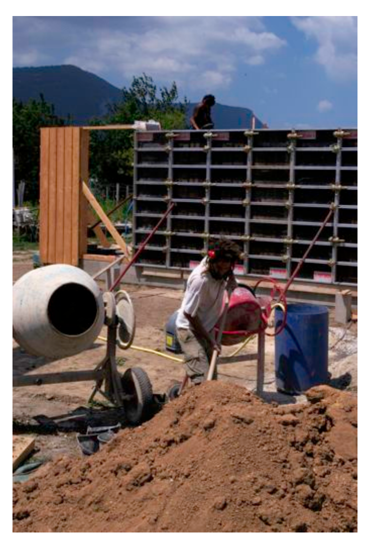


Figure 6 Vue en coupe de la dalle

Par faute de place dans l'atelier lors de la deuxième couche, la dalle d'essais a été un peu mal menée et présenta après séchage, quelques fissures. Étant donné que celle-ci n'a pas été curée, cela peut être un facteur de fissure également. Il sera conseillé à l'avenir de curer toute réalisation de dalle, soit en la mettant sous plastique, soit en l'humidifiant de façon quotidienne.

Mise en œuvre et analyses sur chantier

Toutes ces expériences nous ont permis de réaliser deux murs en béton d'argile, avant la fin de mon stage. Le premier, chantier Scardinia, consistait à réaliser un mur de cloison apportant une masse thermique dans une maison ; et le deuxième, chantier Moget, consistait à réaliser un mur porteur exposé sud, faisant office de mur trombe également.



Les réalités du chantier

Sur chantier, bien des choses diffèrent et il est important de les prendre en compte. Le rythme de travail étant bien plus soutenu qu'en laboratoire, et l'environnement de travail bien plus capricieux que dans un atelier au sec, nous ne pouvons nous permettre de préparer les matières de la même façon qu'en laboratoire en la séchant et la concassant. D'abord parce que le temps ne nous le permet pas et puis parce que les quantités sont bien trop importantes.

C'est pourquoi, il est nécessaire de prendre en compte l'état hydrique et physique de nos matériaux, en mesurant l'humidité et la masse volumique apparente, et d'en déduire le mélange volumique à effectuer afin de se rapprocher le plus possible de notre formule élaborée en laboratoire.

Mise en place d'un protocole de prélèvements et d'analyses sur chantier

Dans le cadre du projet BAE, nous avons mis en place un protocole d'analyse et de prélèvement sur chantier, afin de mesurer par la suite les propriétés thermiques et mécaniques du béton d'argile réalisé.

Afin de faciliter cette tâche, un document détaillant les différentes étapes, mesures à faire, et caractéristiques du chantier, a été créé (voir annexe). Dans l'ordre chronologique, les différentes étapes de prélèvements sur chantier sont les suivantes :

Avant coulage :

1. Prélever 10 kg de terre et de sable pour caractérisations ultérieures.
2. Mesurer l'humidité de chaque constituant et leur masse volumique avant de les bâcher pour les garder dans le même état hydrique.
3. Calculer le mélange volumique à faire en fonction des données précédentes.

Pendant le coulage :



4. Effectuer 3 séries de prélèvements sur le mélange en début, milieu et fin de mur. Pour chaque prélèvement :
   a. Réaliser trois échantillons carotte 16*32
   b. Réaliser trois échantillons cubiques de 10cm
   c. Faire deux prélèvements pour mesure d'humidité
5. Prélever 1,5 à 2kg de mélange, pour granulométrie, à diluer dans de l'acide ou du vinaigre afin de limiter la réaction du ciment.

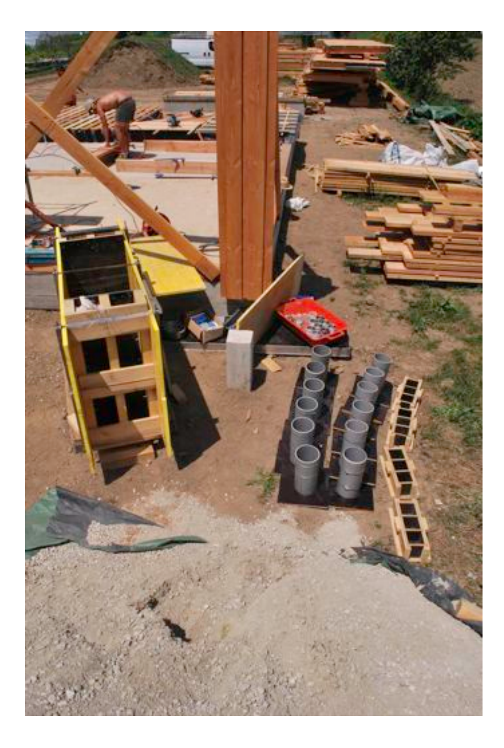
Après le coulage :

6. Effectuer la granulométrie du prélèvement
7. Démouler, curer, et décurer les échantillons en fonction du mur réalisé
8. Mesurer l'humidité des différents échantillons prélevés
9. Effectuer les caractérisations demandées sur les différents échantillons réalisés.

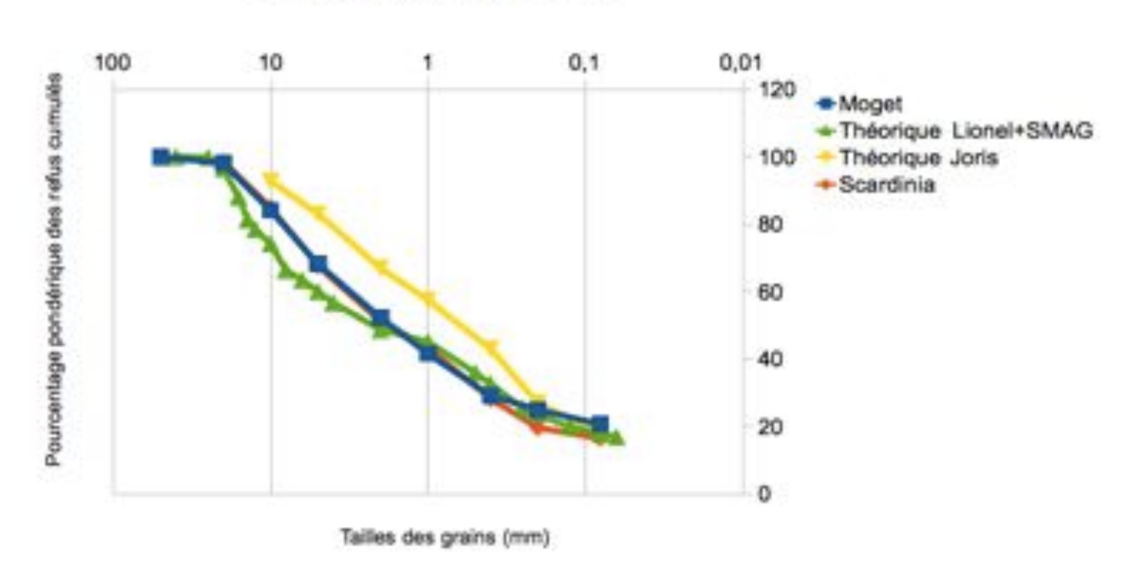
En ce qui concerne l'étape 9, étant donné que la mise en place des prélèvements se situait à la fin de mon stage, je n'ai pas eu le temps de mettre en place le protocole et de l'appliquer sur mes éprouvettes.

Ces prélèvements demandant beaucoup de soins et d'applications, ils emploient une personne à temps plein sur chantier, et demandent également beaucoup de temps post chantier, afin de caractériser les différents échantillons et éprouvettes prélevés au préalable.

En parallèle de cela, nous avons effectué lors de notre deuxième chantier (Moget), un mur test de 1m*0,7m*0,5m, sur lequel nous avons effectué le même type de prélèvements. Ce mur sera par la suite découpé, et l'on viendra y tailler des éprouvettes se rapprochant des dimensions des carottes, afin de comparer les résultats entre une éprouvette 16*32 coulée directement et une autre prélevée dans la masse.



Enfin les granulométries effectuées sur les deux prélèvements correspondant aux deux premiers chantiers concordent plutôt bien avec la théorie (voir graphique si dessous). Même si, pour les graviers et les sables cela fluctue un peu, on a une quantité de fines et argiles égale pour les différentes courbes. À noter que les courbes des deux chantiers se recouvrent très bien, et nous confirme la constance de notre mélange. En ce qui concerne les deux courbes théoriques, l'une a été faite à partir des granulométries de Lionel sur la terre, et de la SMAG (carrière) sur le sable, et l'autre à été tracée en partant des granulométrie que j'ai effectué durant mon stage.







Bilan et perspectives



À partir de deux projets, projet dalle et béton d'argile, j'ai dans un premier temps effectué une série d'analyses et de caractérisations des terres utilisées. S'en ai suivi une phase de tests et d'essais à petite échelle afin de déterminer le mélange le plus adéquat, c'est à dire qui possède le meilleur compromis retrait/résistance à la compression/ facilité de mise œuvre. Par la suite la réalisation de tests à plus grande échelle nous a permis de valider la mise en œuvre et d'observer le comportement sur des ouvrages plus grands. Enfin la participation aux chantiers correspondants a permis de mettre en évidence les difficultés et contraintes sur le terrain et de mettre en place un protocole de prélèvements et d'analyses lors des chantiers en béton d'argile.

Il en ressort que le mélange développé durant la phase de test, présente de bonnes propriétés, fissure très peu et possède une bonne résistance à la compression. Sa mise en œuvre reste plus facile et plus rapide que du pisé et pourrait être encore améliorée avec l'aide de moyen mécanique de plus grande échelle (camion toupie, mélange prêt à l'emploi…).

Les recherches commencées sur la terre coulée nous apporte de bonnes perspectives d'avenir et nous permettra probablement d'ici peu de réduire la quantité de ciment utilisé, voir d'en éviter l'utilisation. Il serait intéressant, dans le cadre d'un stage étudiant, de continuer les prélèvements sur chantier et d'en approfondir la caractérisation post chantier en partenariat avec l'INSA et l'ENTPE, et en parallèle d'investiguer sur des moyens de mise en œuvre plus grands tel que l'utilisation de camions toupies et de mélanges prêt à l'emploi secs et concassés. Enfin il serait également intéressant d'approfondir les tests sur le superfluidifiant et éventuellement d'en tirer un mélange auto-nivelant pour la réalisation de dalles en terre.

Pour ma part ce fût un stage très enrichissant, tant au niveau scientifique, social, technique et personnel. J'ai pris beaucoup de plaisir durant mon stage et tiens à remercier toutes les personnes et organismes ayant participé de près ou de loin à ce projet.

Annexe

Références chantier

Nom :		Type de chantier :	(Neuf, réhabilitation...)
Lieu :		Type d'ouvrage :	(porteur, remplissage, mur, dalle …)
Date :			

Constituants

Il sera nécessaire de faire deux prélèvements de chaque constituant pour un calcul d'humidité à 105°C. Prélever également 10 kg de chaque constituant pour granulométrie, sédimentométrie, valeur de bleu et pycnométrie He que l'on effectuera à la suite du chantier. Penser à bâcher la matière une fois les prélèvements faits, pour garder le même état hydrique.

Nature	Provenance	MVA	Humidité approx	Humidité
Terre				#DIV/0!
Sable				#DIV/0!

Mélange

Il faudra prendre un échantillon de 1 à 2 kg du mélange final à diluer éventuellement avec du vinaigre ou de l'acide afin de stopper toute réaction du ciment ou autre et effectuer une granulométrie sur ce prélèvement.

Tableau de calcul du mélange volumique à faire (avec l'humidité approximative).

Nature	Massique (constituants secs)	Volumique (constituants humide)
Terre		1
Sable		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
Eau		#DIV/0!

Tableau de calcul du mélange massique fait réellement (avec l'humidité réelle).

Nature	Volumique (humide)	Massique (sec)
Terre		#DIV/0!
Sable		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
		#DIV/0!
Eau		#DIV/0!

Mise en œuvre

Type (coulé, vibré, compacté, manuel, mécanique,,,) :

Matériel utilisé :

Conditions météorologiques (température, humidité, ensoleillement, vent...) :

Réalisation d'éprouvettes

Il sera nécessaire de faire trois prélèvements de trois éprouvettes de chaque type (carotte ou cubique) et en parallèle de prendre l'humidité de chaque prélèvement à l'aide de deux échantillons.

Éprouvette	Tare	Masse moulage	Masse démoulage	TEA
Carotte n°				
Carotte n°				
Carotte n°				
Cubes n°				#DIV/0!
Carotte n°				
Carotte n°				
Carotte n°				
Cubes n°				#DIV/0!
Carotte n°				
Carotte n°				
Carotte n°				
Cubes n°				#DIV/0!

Stockage séchage

Durée et conditions avant démoulage : (température, hygrométrie, durée, cure)

Durée et conditions après démoulage :

Humidité des prélèvements

Il est nécessaire de faire deux prélèvements pour chaque mesure d'humidité. L'humidité sera calculée pour chaque constituant et pour chaque mélange lors des prélèvements pour les échantillons. Ne pas hésiter si au cours du chantier l'humidité des constituants semble évoluer de faire d'autres prélèvements.

Nom	Numéro	Tare	Masse humide	Masse sèche	Humidité %
Terre	1				#DIV/0!
	2				#DIV/0!
Sable	3				#DIV/0!
	4				#DIV/0!
Échantillon 1	5				#DIV/0!
	6				#DIV/0!
Échantillon 2	7				#DIV/0!
	8				#DIV/0!
Échantillon 3	9				#DIV/0!
	10				#DIV/0!
	11				#DIV/0!
	12				#DIV/0!
	13				#DIV/0!
	14				#DIV/0!
	15				#DIV/0!
	16				#DIV/0!
	17				#DIV/0!
	18				#DIV/0!
	19				#DIV/0!
	20				#DIV/0!
	21				#DIV/0!
	22				#DIV/0!

Matériel nécessaire

- sacs à gravas **(**2 minimum**)**
- balance électronique + pèse personne
- récipient pour mesure d'humidité **(** 10 minimum**)**
- moules carotte 16*32 **(**9 minimum**)**
- moules cubiques **(**3*3 minimum**)**
- deux ou quatre serre joint
- gamate, truelle, taloche, éponge
- de quoi noter et calculer
- tournevis et marteau pour démouler
- appareil photo pour immortaliser le moment et prendre gros Tom qui rale pour ces prélèvements
- Bonne humeur, pincé de rire et bien sûr ce document
- vinaigre d'alcool ou acide

Formules

Calcul du mélange volumique à faire pour un volume de la référence (en général la terre)

$$V_x = \frac{C_x}{M_{v,x}} \left(1 + \frac{H'_x}{\sum C}\right) \times \frac{M_{v,R}}{C_R} \left(\frac{1}{1 + \frac{H'_R}{\sum C}}\right)$$

Eau :

$$V_E = \frac{C_E}{M_{v,E}} \left(1 - \sum (H' \times C)\right) \times \frac{M_{v,R}}{C_R} \left(\frac{1}{1 + \frac{H'_R}{\sum C}}\right)$$

Calcul du mélange massique fait

$$C'_x = \frac{V'_x \times M_{v,x}}{(1 + H_x) \sum (V' \times M_v)}$$

Eau :

$$C'_E = 1 - \sum C_x$$

Donnée :

V_x = volume à faire	M_{vx} = masse volumique apparente de x
V'_x = volume fait	X = toutes matières excepté l'eau
H_x = Teneur en eau réelle	R =matière de référence (volume = 1)
H'_x = Teneur en eau approximative	MVA = masse volumique apparente
C_x = quantité massique de x théorique	TEA = teneur en eau
C'_x = quantité massique de x réalisée	

Remarques

ANNEXE 17

Rapport de stage de Lucile Couvreur (CARACOL)



Rapport de Stage

Lucile Couvreur

Sujet du stage : béton d'argile environnemental.

Stage de fin d'études
Département Science et Génie des Matériaux, INSA Lyon
Année 2011-2012
Tuteurs : Yves Jorand (INSA) et Martin Pointet (Caracol)

CARACOL eco-construction
54 bis, rue Abbé Grégoire
38000 Grenoble

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier l'équipe de Caracol de m'avoir accueillie au sein de l'entreprise pour ces quatre mois de stage.
Un grand merci en particulier à Martin qui a su me guider dans mon travail malgré ses nombreux déplacements, à Mathilde pour ses conseils, pour les bons moments partagés, et surtout pour m'avoir inspiré pour la suite de mes études !
Merci à Cristian et Thomas pour leur sympathie et pour m'avoir fait découvrir - parfois à leur insu - le *vrai* métier d'architecte, à Anna pour le chantier paille, l'énergie et la bonne humeur !
Merci à Pat, Gros Tom, Double, Nico, Ben et les autres charpentiers-maçons pour leurs conseils de connaisseurs !

Je souhaite de plus remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de mon stage.
Merci à Yves Jorand d'avoir accepté d'encadrer mon stage, et pour ses pistes de réflexions données quand il y en avait besoin, à Lionel Ronsoux et à Mariette Moevus pour leur nombreux enseignements et le temps qu'ils m'ont accordé.
Merci enfin à Christine Schmid et Marta Medala pour leur professionnalisme et leur coopération dans le projet.
Merci à Alba Rivero Olmos pour sa gentillesse, et pour m'avoir permis d'accéder au laboratoire du CRATerre, sans lequel je n'aurai pu réaliser les essais.
Merci à Romain et Laetitia pour leur livre "Bâtir en terre" et pour leurs publications qui sont pour moi une source inépuisable d'enseignements. Merci à Aurélie pour les petits coups de pouce !
Et enfin merci à Joris de m'avoir fait découvrir Caracol.

Table des Matières

Introduction 3

1 Le béton d'argile 8

1.1 La Terre, un béton naturel. 8

1.1.1 Construction en terre : du bâti traditionnel à l'architecture contemporaine 8

1.1.2 Le matériau terre 9

1.1.3 Les multiples intérêts du béton d'argile 10

1.2 Description du projet Béton d'Argile Environnemental 11

1.2.1 Objectifs 11

1.2.2 Transformer la terre en béton d'argile auto-nivelant 13

1.2.3 Transformer la terre en béton d'argile auto-plaçant et « auto-durcissant » 13

1.3 Etat d'avancement du projet 14

1.3.1 Bibliographie relative au comportement rhéologique des systèmes argile/eau 14

1.3.2 Dispersion et coagulation des boues d'argile : état d'avancement des recherches à MATEIS. 22

1.3.3 Expérimentations à l'échelle 1 à Caracol 26

2 Objectifs du stage et contexte expérimental 30

2.1 Le transfert des techniques du laboratoire au chantier 30

2.2 Formulation de bétons d'argiles 30

2.3 Conditions expérimentales 30

2.3.1 Matériel disponible 30

2.3.2 Tests de compression 31

2.3.3 Test d'étalement 33

3 Travaux de formulation sur le béton d'argile à partir de terre de Brézins 34

3.1 Analyse de la terre de Brézins 34

3.1.1 Analyse granulométrique 34

3.1.2 Essai sédimentométrique et valeur au bleu de méthylène 35

3.2 Dosage du dispersant TILLMAN et effet sur les propriétés mécaniques 36

3.2.1 Effet du dispersant TILLMAN sur la rhéologie 37

3.2.2 Effet du dispersant TILLMAN sur les propriétés mécaniques 38

3.3 Coagulation des argiles : transfert MATEIS-Caracol 41

3.3.1 Matériel de laboratoire 41

3.3.2 Effet du sel sur la rhéologie 42

3.3.3 Coagulation différée par le temps de dissolution de gros sel 44

3.3.4 Action combinée du gros sel et des fibres végétales 45

4 Travaux de formulation sur le béton d'argile à partir de FAC 50

4.1 Intérêt de la valorisation des FAC 50

4.2 Cahier des charges 51

4.3 Réalisation d'un prototype 52

4.4 Formulation.. 54

4.4.1 Formulation de base et constituants 54

4.4.2 Mise au point d'une formulation provisoire pour le prototype 55

4.4.3 Ouvrabilité, compacité et pompabilité 56

4.4.4 Mise au point d'une formulation pour le chantier 58

4.4.5 Plan d'expérience.. 63

Conclusion..60

Bibliographie..61

Introduction

Pourtant très répandue dans le monde, la construction en terre reste aujourd'hui méconnue. Par exemple, 90% des bâtiments ruraux du Nord Isère sont construits en pisé. Pourtant, nombreux sont ceux ou celles - même parfois leurs habitants ! – qui ignorent que ces maisons sont principalement construites de terre.

La plupart de ces constructions datent du XVIIIe et du début du XIXe siècle. Par la suite le savoir-faire oral de la construction en pisé, a quasiment disparu. Ceci s'explique principalement par deux facteurs. D'une part, la disparition de nombreux charpentiers-piseurs, envoyés au front pendant la Première Guerre Mondiale pour creuser les tranchées. D'autre part, l'utilisation croissante du béton depuis le début du XIXe siècle, en particulier dans la région de Grenoble, avec l'invention du ciment Vicat.

Depuis une trentaine d'année, et notamment grâce au travail du laboratoire CRATerre de l'Ecole Nationale d'Architecture de Grenoble (ENSAG), la construction en terre connaît une sorte de renouveau et suscite un intérêt grandissant. La construction en terre est interdisciplinaire et fait appel à des connaissances dans de nombreux domaines : la maçonnerie traditionnelle, l'architecture, l'ingénierie civile, la science des matériaux, la géologie… Grâce aux nombreux travaux de recherche menés partout dans le monde, on a atteint une connaissance plus fine du matériau terre et on a pu répertorier une grande partie des techniques constructives. Un travail important de préservation du patrimoine est en cours de réalisation et un effort est fait pour préserver les savoir-faire traditionnels.

L'UNESCO a récemment publié un « Manifeste pour le droit de construire en terre crue » qui met l'accent sur l'importance de conserver et développer la construction en terre partout dans le monde, non seulement pour la valeur du bâti vernaculaire, mais aussi pour répondre aux enjeux sociaux et environnementaux actuels.

> *Construire en terre, c'est repenser à la fois globalement et localement l'emploi des ressources de notre planète, en associant terre, eau et soleil dans un véritable défi technique, culturel, social, économique et environnemental.*
> *Construire en terre, c'est défendre le droit de mettre en œuvre un matériau de construction naturel et écologique, abondant, facilement disponible et accessible au plus grand nombre, afin de permettre aux plus démunis de bâtir leur habitat « avec ce qu'ils ont sous les pieds ».*

Extrait du manifeste pour le droit de construire en terre [19]

En raison de sa faible productivité, la construction en terre telle qu'on la pratiquait il y a un ou deux siècles, n'est plus viable dans nos sociétés industrialisées. Il s'agit donc de trouver des solutions innovantes pour valoriser le matériau terre. C'est dans cette optique qu'a été mis en place le projet Béton d'Argile Environnemental dans lequel s'inscrit le travail que j'ai réalisé en tant que stagiaire dans l'entreprise Caracol, d'avril à juillet 2012.

Depuis sa création en 2005, la SCOP Caracol Eco-Construction, installée à Grenoble, réalise des chantiers de construction ou de rénovation grâce à des techniques mixtes de maçonnerie de terre crue et de charpente. Trois des sept associés qui la composent ont une double compétence architecte-artisans, faisant de cette petite entreprise une structure unique en son genre.

C'est dans ce cadre que j'ai choisi d'effectuer mon stage de fin d'études, l'entreprise ayant l'habitude d'accueillir des élèves ingénieurs à qui elle met à disposition un atelier permettant de réaliser des essais à moyenne échelle, entre les conditions d'un laboratoire de recherche et celles d'un chantier de construction. Mon travail a porté principalement sur l'optimisation de la formulation de différents bétons d'argile autoplaçants avec deux projets menés en parallèle : d'une part l'étude de l'impact d'un superplastifiant sur l'ouvrabilité et les propriétés mécaniques d'un béton d'argile à partir de terre de Brézins, terre à pisé locale. D'autre part la formulation d'un béton d'argile contenant des fines argilo-calcaires pour un projet pilote en partenariat avec les carrières du Boulonnais.

1 Le béton d'argile

1.1 La Terre, un béton naturel.

1.1.1 Construction en terre : du bâti traditionnel à l'architecture contemporaine

La construction en terre est méconnue du grand public et pourtant on considère qu'aujourd'hui, un tiers de la population mondiale vit dans un habitat en terre. On parle de terre « crue » en opposition à la terre cuite qui constitue les briques, les tuiles, etc. Il existe de nombreuses techniques constructives, qui correspondent en générale à une zone géographique. Les plus répandues sont :

- le torchis : un mélange de terre et de paille utilisé comme matériau de remplissage dans une structure portante en bois (claie). C'est la technique utilisée pour construire les maisons à colombage d'Alsace.
- la bauge (ou le cob en Grande-Bretagne) : des boules de terre et de fibres végétales sont empilées selon une technique particulière pour élever le mur.
- les adobes : ce sont des briques de terre crue extrudées de forme parallélépipédiques. Elles sont constituées d'un mélange de terre et de fibres végétales mis en forme grâce à des moules métalliques puis séchées avant d'être assemblées pour construire un mur.
- les briques de terre comprimées : ce sont des briques de terre crue compactées à l'aide d'une presse mécanique.
- le pisé : la terre, à l'état humide, est compactée dans des coffrages.
- la terre coulée ou béton d'argile : la terre est mise en œuvre a l'état plastique. Elle est coulée dans des coffrages pour réaliser des murs ou des dalles ou dans des moules pour former des briques.

Toutes ces techniques de construction sont des savoir-faire traditionnels, millénaires pour certains. Seule la terre coulée est une technique plus récente car elle nécessite l'utilisation d'un stabilisant (liant hydraulique type ciment) et d'un outillage similaire à celui utilisé pour le béton conventionnel.





FIGURE 1 - GRANGE TRADITIONNELLE EN PISE, PUIS-DE-DOME (A GAUCHE), MAISON CONTEMPORAINE COMPORTANT UNE PARTIE EN PISE, COLOMBIE (A DROITE)

La construction en terre est depuis peu valorisée grâce à son intégration dans la construction contemporaine par des architectes de renom. Des éléments traditionnels comme le pisé sont associées à d'autres matériaux plus modernes (verre, métal). Comme le béton, la terre est un mauvais isolant, en raison de sa conductivité thermique élevée. Cependant, grâce aux micropores qu'elle contient, elle a une forte capacité thermique (capacité à emmagasiner de la chaleur) qui lui permet d'agir comme une masse thermique et de diminuer les variations de température dans une maison. De plus, sa capacité à réguler l'humidité de l'air ambiant procure un bon confort de vie.

1.1.2 Le matériau terre

Derrière l'expression matériau « terre » se cache une infinité de matières aux propriétés variées qui diffèrent par leur composition. La terre est constituée de fragments de roches plus ou moins anguleux de taille différente : les cailloux (de 2cm à 20cm), les graviers (de 2mm à 2cm), les sables (de 60µm à 2mm), les silts (de 2 µm à 60µm). En dessous de 2µm, on trouve les argiles, qui ont des propriétés très différentes des autres grains en raison de leur structure en feuillets (cf partie 1.3.1.2). Avec l'eau, elles assurent la cohésion de la terre. Comme le montre le schéma ci-dessous, le pont d'argile qui relie deux grains de la terre est constitué de plaquettes d'argiles liées entre elles par des ponts capillaires (l'eau exerce une énergie attractive sur les grains afin de minimiser son énergie de surface). Même lorsque la terre sèche, l'eau contenue entre les plaquettes d'argiles ne s'évapore pas. L'humidité de l'air suffit à assurer la cohésion des plaquettes d'argile.

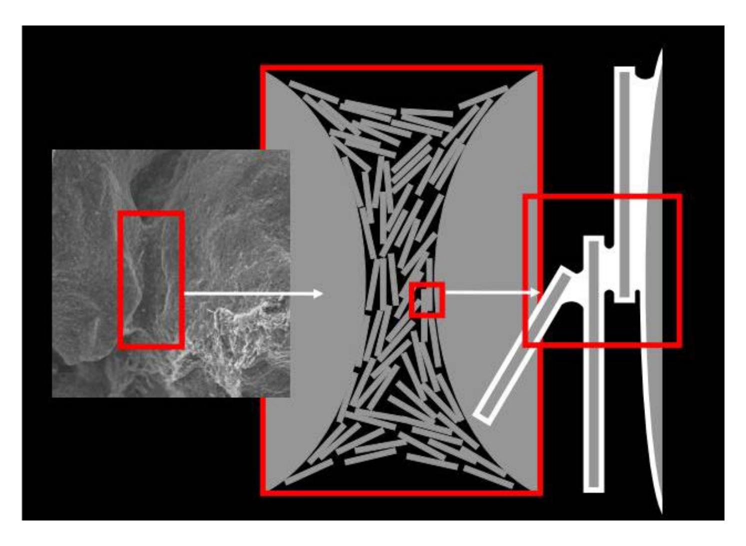


FIGURE 2 - PONT ARGILEUX RELIANT DEUX GRAINS DE SABLE. D'APRES [15]

Les argiles constituent le liant du squelette granulaire de la terre. En quelque sorte, la terre est un béton d'argile. En effet, on appelle béton un matériau composite fabriqué à partir de granulats agglomérés par un liant. Le béton conventionnel est constitué de granulats liés par un liant hydraulique : le ciment Portland. Cette poudre est globalement constituée de calcaire et d'argile cuits à 1450°C et associés à du gypse. En comparaison, la terre crue est un béton naturel prêt à l'emploi.

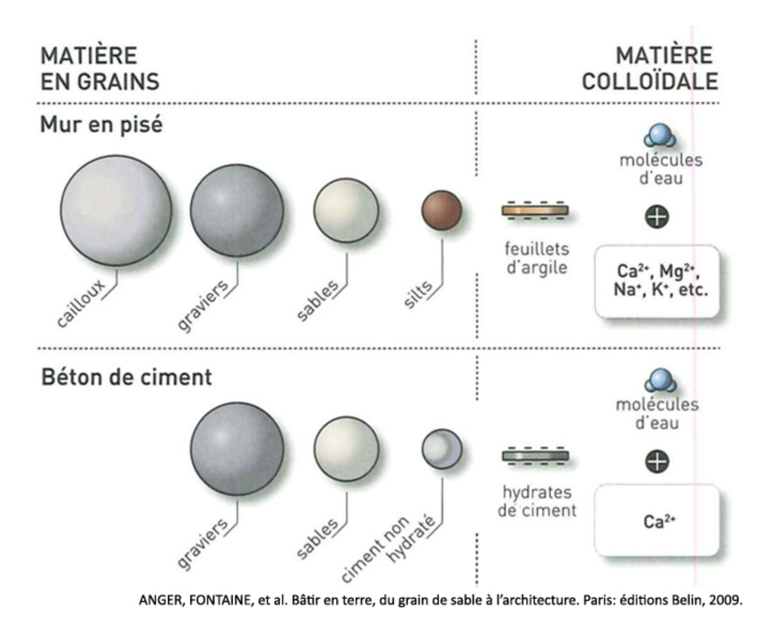


FIGURE 3 - COMPARAISON ENTRE LA TERRE ET LE BETON D'ARGILE, D'APRES [15]

Ciment et argile ne sont cependant pas identiques. Tandis que le béton durcit de manière irréversible dès que le ciment fait prise, la terre connaît un durcissement réversible par simple séchage à l'air libre.

En contact avec l'eau, les grains de ciment réagissent pour former des hydrates de ciment qui croissent à leur surface sous forme de cristaux et finissent par s'interpénétrer provoquant la prise du ciment. Hydrate de ciment est un terme générique qui englobe une grande variété de composés chimiques, dont la plupart sont les silicates de calcium hydratés. Ces particules, appelées CSH en anglais, résultent de la réaction de la silice avec de l'oxyde de calcium, dite réaction pouzzolanique.

Dans le cas de la terre crue la réaction pouzzolanique se produit instantanément lorsque les argiles entrent en contact avec de la chaux pour former des CSH. Cependant, comparé au béton de ciment, la réaction est beaucoup plus lente, de l'ordre de plusieurs mois.

La ressemblance entre les argiles, en particulier les smectites, et les CSH est frappante : les deux se présentent sous forme de feuillets nanométriques chargés négativement et entourés d'une fine couche contenant des ions positifs, dits cations interfoliaires. Pourtant leur comportement est différent : les interactions électrostatiques qui se produisent entre les particules conduisent dans le cas des smectites à un gonflement (répulsion) dans le cas des CSH et à une prise (attraction).

Plusieurs explications ont été proposées. Par exemple, le fait que la charge portée par les argiles soit plus faible et plus diffuse que celle portée par les CSH, ou que les cations interfoliaires soit plus nombreux dans le cas des argiles. Cependant les phénomènes mis en jeux restent aujourd'hui partiellement compris.

La terre reste un matériau assez peu étudié et dont une compréhension globale fait appel à plusieurs sciences : la physique des grains secs, la physique des grains humides, la physico-chimie des colloïdes et des interfaces, la science des argiles et la science des oxydes.

1.1.3 Les multiples intérêts du béton d'argile

Nous avons fait le parallèle entre la terre et le béton, mais il semble nécessaire d'apporter une précision quant à l'appellation *béton d'argile*. Il s'agit d'un mélange de granulats minéraux semblables à ceux qui constituent un béton, associés à de l'argile, à de l'eau, du ciment et d'éventuels adjuvants. Les argiles peuvent provenir d'une

terre, type terre à pisé, et dans ce cas cette terre constitue aussi un apport de granulats. Ou bien l'apport d'argile peut se faire directement en ajoutant des argiles sous forme de poudre, comme les fines argilo-calcaires, comme nous le verrons par la suite.

Comparé aux autres techniques de construction en terre, le béton d'argile présente de nombreux avantages et pourrait répondre aux enjeux sociaux et environnementaux de notre société actuelle.

D'une part les applications sont nombreuses et concernent différents domaines de la construction (production de matériaux, construction neuve, restauration) et pourraient permettre de créer de nombreux emplois. Autrefois le matériau du pauvre, le pisé est devenu est un matériau naturel « de luxe » (environ 800€/m²) en raison du coup de la main d'œuvre. La mise en œuvre du béton d'argile est beaucoup plus aisée. Par conséquent, la productivité est plus importante et le travail du maçon moins pénible. Même si les propriétés structurelles et esthétiques du béton d'argile diffèrent de celles du pisé, son utilisation permettrait aujourd'hui de démocratiser l'accès au matériau terre pour la construction.

D'autre part la terre, en tant que matériau local, recyclable, et non transformé, présente une faible énergie grise. Dans une logique de préservation de l'environnement, il mérite donc d'être valorisé. Il ne l'est pas aujourd'hui car il n'est pas compétitif par rapport aux autres matériaux de construction industriels. Il se présente pourtant comme un bon candidat comparé aux techniques de construction traditionnelle. En effet il est adaptable aux techniques de maçonnerie actuelles. De plus, coulé à l'état liquide, il peut être associé dans la masse à des matériaux isolants, afin d'améliorer les performances énergétiques du bâtiment.

1.2 Description du projet Béton d'Argile Environnemental.

1.2.1 Objectifs

Le projet Béton d'Argile Environnemental (BAE), initié en janvier 2010 et qui se déroulera jusqu'en décembre 2013, est financé par une subvention du ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, dans le cadre du projet incitatif C2D2. Il réunit plusieurs partenaires :

- quatre partenaires scientifiques : le laboratoire CRATerre (ENSAG), le laboratoire MATEIS (INSA), le laboratoire DGCB (ENTPE) et les Grands Ateliers.
- quatre partenaires industriels : le CTMNC, les carrières du Boulonnais, l'entreprise Akterre et l'entreprise Caracol.

Le projet s'articule autour de six objectifs :

1. établir un état de l'art et une synthèse des caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre en vue de l'élaboration de règles professionnelles.
2. étudier l'influence de la densité, de l'organisation spatiale du réseau poreux et de l'humidité relative sur les caractéristiques mécaniques et thermiques : ce sont trois paramètres clés de la dispersion des valeurs données par la littérature.
3. transférer d'une part la technologie des superplastifiants du béton de ciment afin de mettre en œuvre la terre à l'état liquide et d'autre part *la Direct Coagulation Casting* (DCC) de l'industrie céramique afin de solidifier la terre après coulage par coagulation des argiles.
4. formuler de nouveaux liants argiles / bio-polymères pour la confection de nouveaux bétons, briques, enduits et peintures très écologiques.
5. évaluer l'intérêt de l'ajout de particules végétales poreuses pour optimiser les performances (mécaniques et thermiques) de ces bétons.
6. valoriser les coproduits de carrières de granulats en les transformant en matériaux de construction terre innovants.

Afin de mener ce projet à bien, les partenaires sont répartis dans quatre groupes de travail correspondant à leurs domaines de compétences :

1. la caractérisation des propriétés mécaniques et thermiques du matériau terre en liaison avec son comportement hygrométrique
2. l'élaboration de nouveaux matériaux de trois types : fibrés, coulés et rapides à décoffrer, stabilisés par ajout de polymère
3. la valorisation des 8 000 000 de tonnes des fines argilo-calcaires des carrières du Boulonnais
4. le transfert de technologie

Le schéma ci-dessous indique la répartition des différentes tâches du projet. L'entreprise Caracol agit au sein des groupes de travail 1 et 4. En ce qui concerne le transfert de technologie du laboratoire au chantier, le laboratoire MATEIS et Caracol collaborent étroitement pour la réalisation de la tâche 5 *: Dispersion et coagulation des boues d'argile* (en rouge sur le schéma). C'est dans ce cadre que s'est inscrit mon stage, et pour cette raison j'ai choisi de développer dans ce chapitre les problématiques liées à cette partie du projet, qui correspond à l'objectif n°3 cité ci-dessus.

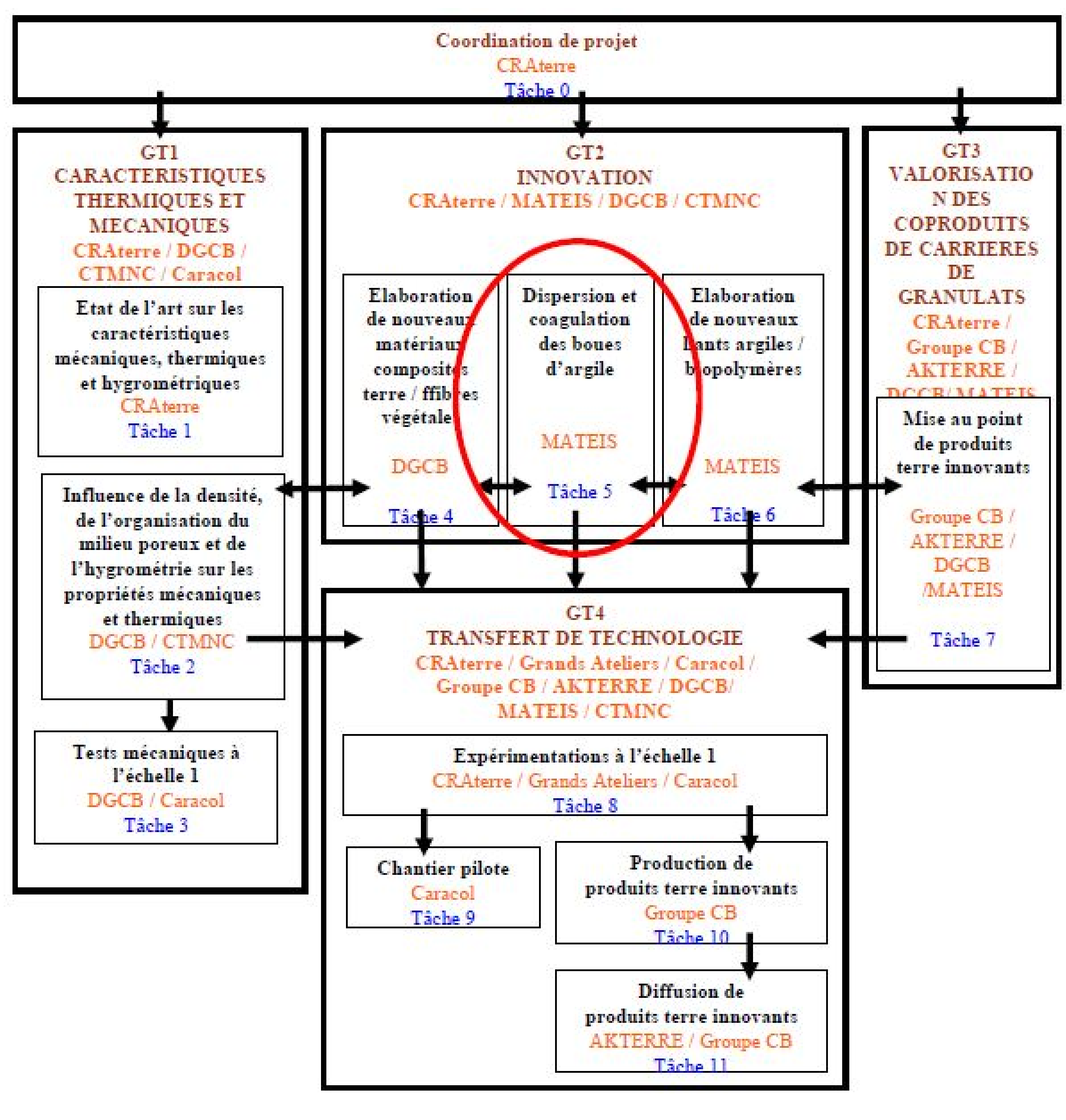


FIGURE 4 - ORGANIGRAMME DU PROJET BAE

Dans le cadre de l'objectif n°3, on cherche à mettre au point deux techniques de construction en terre, la seconde étant un complément de la première, en s'inspirant de procédés issus de l'industrie du béton de ciment et des céramiques techniques :

- un béton d'argile *autonivelant* : très fluide, homogène et stable, il est mis en œuvre sans vibration pour des applications horizontales (principalement des dalles).
- un béton d'argile *autoplaçant* : suffisamment fluide pour pouvoir, sous le seul effet de la pesanteur, se mettre en place dans des coffrages aux formes complexes ou contenant des armatures. On souhaite de plus le rendre « auto-durcissant », c'est-à-dire provoquer une « prise » des argiles similaire à celle du ciment afin de pouvoir procéder au décoffrage peu de temps après le coulage du béton.

Ces nouveaux bétons se prêtent aussi bien à la construction neuve qu'à la restauration du patrimoine régional en pisé.

1.2.2 Transformer la terre en béton d'argile auto-nivelant

Actuellement, le béton d'argile est mis en œuvre à l'état plastique, ce qui nécessite l'utilisation d'un outillage robuste pour les opérations de malaxage et de mise en forme. Afin de faciliter la mise en œuvre, il serait donc intéressant de liquéfier la terre coulée. Cependant, l'ajout d'eau pour liquéfier le mélange n'est pas recommandé puisqu'il risque d'entraîner l'apparition de fissurations au séchage, dues au retrait des argiles (gonflées d'eau, elles se rétractent lorsque l'eau s'évapore). Afin de liquéfier la terre sans ajouter d'eau, on pourrait y introduire des produits dispersants des argiles, équivalents des superplastifiants ajoutés aux bétons de ciment (cf. partie 1.3.1.6). L'objectif est donc de déterminer quels seraient les additifs, d'origine organique ou inorganique, qui permettraient d'obtenir de tels résultats.



FIGURE 5 - BETON DE CIMENT AUTO-NIVELANT

1.2.3 Transformer la terre en béton d'argile auto-plaçant et « auto-durcissant »

Les bétons d'argile utilisés aujourd'hui sont stabilisés au ciment Portland, à la manière des bétons conventionnels. Il serait intéressant de trouver une alternative à ce matériau dont la production est responsable de 5% des émissions de CO_2 à l'échelle mondiale. Grâce aux argiles, liant naturel de la terre, il est possible de réaliser un mur en béton d'argile sans ciment, mais celui-ci ne pourra être décoffré qu'après une longue étape de séchage, de l'ordre de plusieurs jours.

L'idée est d'utiliser le pouvoir « coagulant » des argiles présentes dans la terre afin de provoquer une prise rapide, de l'ordre de quelques heures. La solidification serait due non pas au séchage mais à la « coagulation » des argiles.

On sait déjà provoquer cette coagulation en agissant sur les interactions électrostatiques entre les particules d'argile, par modification de la force ionique ou par décalage du pH. Cependant, cette réaction doit avoir lieu en différé : on souhaite couler la terre à l'état liquide puis assister à une solidification afin de pouvoir procéder au décoffrage.

Cette problématique s'apparente à celle du procédé DCC (Direct Coagulation Casting), développé dans l'industrie céramique. Dans un premier temps, une barbotine à taux de matière sèche élevé est coulée, en se plaçant dans des conditions de dispersion optimale (liquéfaction maximale). Puis, dans un deuxième temps, une fois que l'objet a été moulé et mis en forme, la barbotine est déstabilisée afin de provoquer la coagulation de la suspension et l'augmentation brutale de sa viscosité : la barbotine liquide se transforme en « pâte dure » et peut être décoffrée immédiatement.

Un exemple de réalisation par procédé DCC d'une pièce en céramique de forme complexe est représenté ci-contre. La poudre d'alumine est mélangée à une solution aqueuse dans des conditions optimales de dispersion. La barbotine est coulée dans le moule. Une réaction enzymatique déstabilise la suspension et la pièce peut être démoulée en quelques instants.

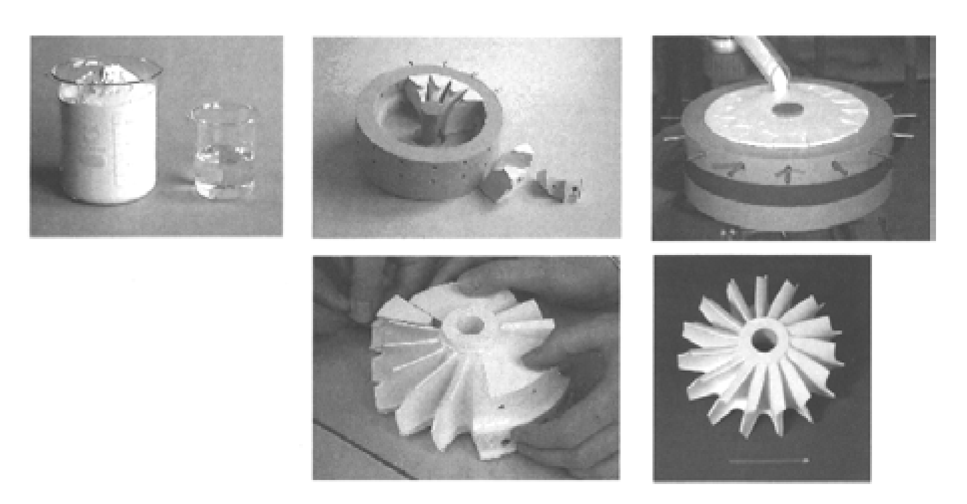


FIGURE 6 - COULAGE D'UNE PIECE CERAMIQUE A FORME COMPLEXE PAR DCC

Il s'agit donc de trouver le moyen de transférer ce type de technologie aux mortiers pour bétons d'argile.

1.3 Etat d'avancement du projet

Au cours de mon stage, j'ai participé à une rencontre entre les différents partenaires du projet ayant pour but de faire un bilan de l'avancement à mi-parcours du projet BAE. Bien évidemment, il serait impossible de lister ici toutes les avancées du projet, c'est pourquoi je me focaliserai sur le bilan effectué par MATEIS et le CRATerre concernant l'avancement de la tâche 5. En ce qui concerne les activités menées par Caracol concernant les tâches 3 et 8 (respectivement, tests mécaniques expérimentations à l'échelle 1), s'agissant du sujet de mon stage, je ferai un état des lieux des travaux effectués avant mon arrivée en tant que stagiaire dans l'entreprise.

1.3.1 Bibliographie relative au comportement rhéologique des systèmes argile/eau

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la thèse de doctorat de R. Anger [1]. L'objet de cette partie n'est pas de retranscrire l'intégralité de ses recherches bibliographiques mais de présenter un résumé de ce qui sert de base à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans les travaux présentés dans ce rapport.

1.3.1.1 Constituants du liant argileux

Selon la classification minéralogique, les argiles sont des silicates phylliteux, c'est-à-dire des microcristaux contenant de la silice, associée soit à du fer, de l'aluminium ou du magnésium et ayant une structure en feuillets superposés. L'analyse granulométrique des sols, classe dans la partie « argile » la fraction du sol dont la taille des

grains est inférieure à 2µm. En réalité cette fraction du sol contient aussi des oxydes de fer et d'aluminium et des particules fines de calcaire, de quartz et de silice.

Comme représenté sur les images ci-dessous les particules d'argiles, ou micelles, sont de fins cristaux de forme irrégulière. La forme hexagonale est la plus banale mais il en existe d'autres : des disques, des fibres cylindrique parfois tubulaires, etc.

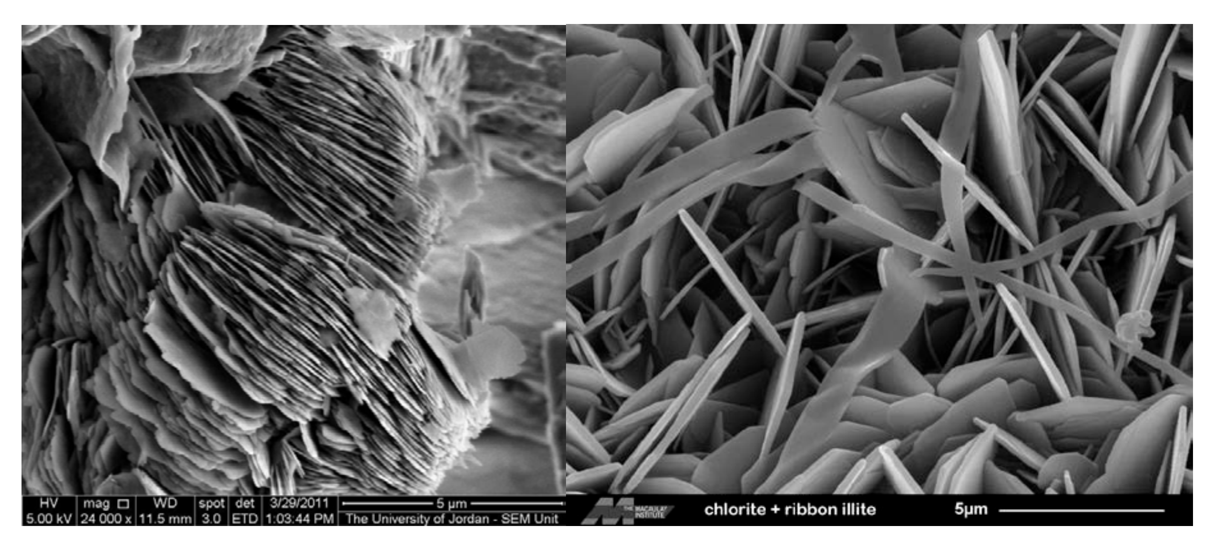


FIGURE 7 - OBSERVATION AU MEB DE KAOLINITE (A GAUCHE) ET DE CHLORITE ET D'ILLITE (A DROITE)

Environ 75% des argiles sont de type silico-alumineux. Parmi celles-ci, les plus représentées sont la kaolinite, l'illite et la montmorillonite. Dans les trois cas, la microstructure présente des feuillets composés de tétraèdres de silice associés à des octaèdres d'alumine. Comme représenté sur le schéma ci-dessous, La kaolinite est composée d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. L'illite et la montmorillonite ont une structure similaire. C'est une structure « en sandwich » : une couche octaédrique, principalement alumineuse, entre deux couches tétraédriques, principalement silicieuses.

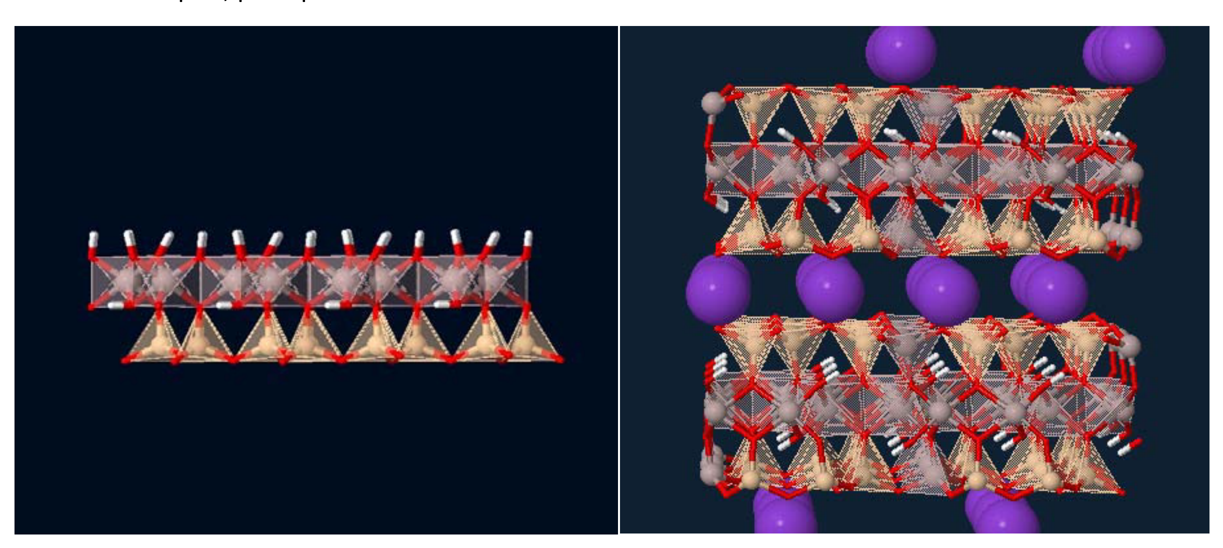


FIGURE 8 - REPRESENTATIONS DES STRUCTURES CRISTALLINES DE LA KAOLINITE (A GAUCHE) ET DE L'ILLITE (A DROITE)

La distance entre les feuillets, dite distance interfoliaire dépend des forces d'attraction entre feuillets. Comme décrit dans la partie 1.1.2 les feuillets peuvent être chargés négativement, et par conséquent des cations inter-foliaires maintiennent la neutralité électrique et unissent les feuillets entre eux. Selon si les sont fixés (K^+ dans le cas de l'illite) ou interchangeables (Na^+, Ca^{2+} dans le cas de la montmorillonite), on obtient des feuillets plus ou moins fortement liés.

La distance inter-foliaire détermine le comportement de l'argile en présence d'eau. La kaolinite à une distance interfoliaire fixe égale à 7Å. Elle est donc peu réactive en présence d'eau. En revanche, dans le cas de la montmorillonite, les feuillets sont écartés de 14 à 20Å et par conséquent cette argile a une forte capacité d'absorption de l'eau, ce qui s'observe à l'échelle macroscopique par un gonflement important.

De même on observe une grande diversité d'oxydes d'aluminium et de fer. Les plus présents sont les oxydes – et hydroxydes - de fer : goethite, hématite, ferrihydrite, lépidocrocite, fougérite. Ce qui les différencie est leur structure cristallographique et le degré d'oxydation et d'hydratation dans lequel se trouve le fer. Même lorsqu'ils ne sont pas majoritaires par rapport aux argiles, leur présence influence profondément les propriétés du matériau terre en raison de leur très petites dimensions (cf. partie 1.3.1.5).

La plupart des argiles étant incolores, la couleur des sols est due aux oxydes de fer et aux matières organiques qui s'y trouvent. En fonction de l'environnement physico-chimique des sols on obtient différentes colorations. Les couleurs marron, rouge, orange et jaune sont liées à la présence d'oxydes de fer III, tandis que les couleurs grise, verte, bleue ou noire sont liées à la présence de fer ferreux (oxydes ou sulphides), la couleur blanche indiquant l'absence d'oxydes de fer.



FIGURE 9 - OCRE DU ROUSSILLON (KAOLINITE INCOLORE ASSOCIEE A DE L'HEMATITE ROUGE VIF)

1.3.1.2 Matière colloïdale

En tant que particules de taille inférieure à 1µm, les argiles et les oxydes sont des colloïdes minéraux. Lorsqu'on immerge ces particules dans un liquide, on obtient une suspension colloïdale, qui a pour particularité de contenir un nombre important d'interfaces solide-liquide (de l'ordre de 100 m² par gramme de matière

dispersée). En modifiant les interactions entre les interfaces, on modifie les propriétés de la suspension, qui ne seront ni les propriétés de la phase solide, ni celles de la phase liquide.

De cette manière, on passe facilement d'un état fluide à un état pâteux, selon si on se trouve dans un état dit « dispersé » ou « coagulé ». Dans l'état dispersé, les particules se déplacent dans l'eau selon des trajectoires aléatoires. Elles adoptent un mouvement dit Brownien, au cours duquel elles peuvent entrer en collision mais en séparant les unes des autres après le choc. Dans l'état coagulé, les particules se collent les unes aux autres et forment des agrégats ou « flocs ». La transition de l'état dispersé à l'état coagulé est réversible et est déterminée par les substances solubles présentes dans le liquide. Dans le cas d'une dispersion colloïdale d'argile dans de l'eau, la concentration en électrolyte, dite force ionique, et le pH jouent un rôle déterminant dans l'état de dispersion des particules.

La viscosité d'une suspension d'argile dépend du rapport solide/liquide. On parle de « taux de matière sèche » pour désigner le pourcentage pondéral que représente la fraction solide sur l'ensemble de la dispersion. A taux de matière sèche fixe, la viscosité varie en fonction de l'état de dispersion des argiles : à l'état dispersé, la suspension est fluide, et plus les particules sont coagulée plus elle devient visqueuse. Comparer la viscosité de différentes suspensions est donc un moyen d'étudier l'état de dispersion des argiles qui s'y trouvent.

1.3.1.3 Origine des charges de surface et bilan des forces

Le comportement des dispersions est déterminé par les mécanismes physico-chimiques qui se produisent à l'interface solide/liquide et dépend donc en partie de l'état de surface des particules mises en jeu.

La présence de charges électriques de surface des argiles a été mise en évidence en plaçant une suspension diluée entre deux électrodes. Une migration des particules a pu être observée. Des défauts de la structure cristalline, par exemple la substitution de Si^{4+} par Al^{3+}, peuvent conduire à un déficit de charges positives et par conséquent, à l'apparition d'une charge négative à la surface des argiles. On parle de charge *permanente* car elle est indépendante des molécules présentes en solution.

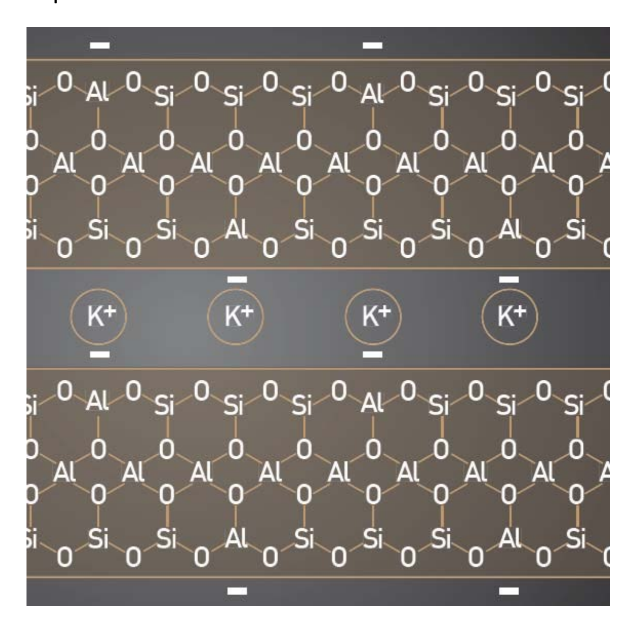


FIGURE 10 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE DES PARTICULES D'ARGILE

Les oxydes présentent aussi une charge surfacique, mais celle-ci est dite *variable*, car elle est créée par l'adsorption de certains ions à la surface de la particule. En effet, la valence des atomes présents en surface n'est pas complètement compensée comme elle l'est à l'intérieur du cristal, ce qui crée des « liaisons brisées ». La valence libre des atomes d'oxygène de surface peut être compensée par la chimisorption de protons H^+. En raison de ces sites d'absorption la charge des oxydes varie en fonction des caractéristiques de la solution qui les entoure : de positive, elle devient négative si le pH augmente, ou vice-versa. Le pH pour lequel la particule est

neutre est appelée Point Iso Electrique (PIE). Il correspond au pH pour lequel les charges de surfaces sont inexistantes, ou pour lequel les charges positives et négatives présentes en surface s'annulent. On parle alors de Point de Charge Nulle (PCN). Au PCN ou PIE, en l'absence de charges, les oxydes s'agglomèrent : la suspension est coagulée. Lorsque le pH est différent du PCN les particules se repoussent : la solution est dispersée.

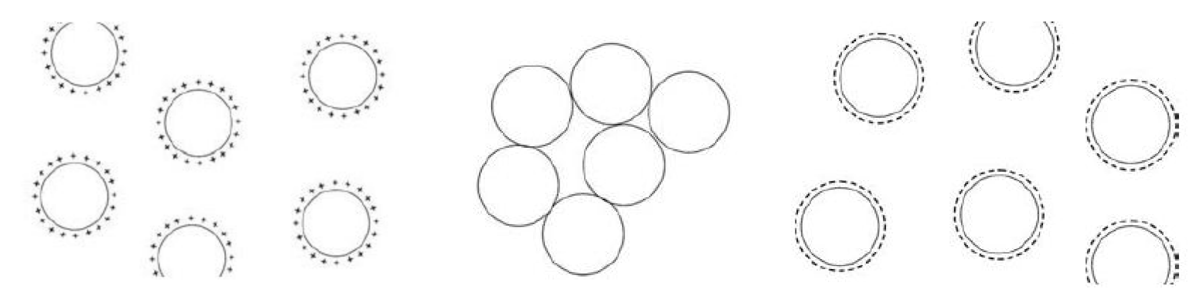


FIGURE 11 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INTERACTION ENTRE OXYDES METALLIQUES EN FONCTION DU PH (A GAUCHE : PH<PIE, AU MILIEU : PH=PIE, A DROITE : PH>PIE)

En réalité, si les faces principales des feuillets d'argiles ont bien des charges permanentes, leurs bords adoptent un comportement de type oxyde. En effet, sur les bords des feuillets, la structure cristalline est interrompue, et on y trouve par conséquent des sites d'absorption. Même si, pour la plupart des argiles, les bords représentent un faible pourcentage de la surface totale de la particule, il est important de distinguer le type de charges présent sur les faces principales des argiles et sur leurs bords.



FIGURE 12 – REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CHARGES PORTEES PAR LES FACES ET LES BORDS DES PLAQUETTES D'ARGILE (LA VALEUR PH 6 DU PIE DES BORDS EST DONNEE A TITRE INDICATIF).

Dans une dispersion colloïdale, la charge électrique de surface des différentes particules est compensée afin d'obtenir un ensemble électriquement neutre. Autour de chaque particule chargée se forme une couche de solution dans laquelle sont présents des ions dont la charge totale compense la charge de surface de la particule, appelés les contre-ions. Cette couche est composée d'une première couche compacte (couche de Stern), d'une épaisseur de l'ordre de quelques rangées atomiques, et d'une couche plus diffuse (couche de Gouy), dont le diamètre dépend de la concentration en électrolyte de la solution.

Entre les différentes particules d'une dispersion agissent des forces attractives et répulsives. Le bilan des forces détermine l'état de dispersion. Si les forces attractives l'emportent les particules coagulent. Dans le cas contraire, elles restent dispersées. Pour simplifier on dira qu'il existe une force répulsive osmotique et une force attractive de Van der Waals.

La force répulsive osmotique agit lorsque deux particules de même charge se rapprochent. Leurs couches diffuses se superposent, et localement, la concentration en ions de même charge augmente fortement, créant une « pression osmotique » qui tend à éloigner les deux particules l'une de l'autre.

La force attractive de Van Der Waals, due au dipôle instantané que forme l'atome avec son noyau et son nuage d'électron, est une force attractive faible. Son intensité diminue fortement avec la distance : l'énergie attractive est inversement proportionnelle à la puissance six de la distance de séparation. Elle parvient cependant à

compenser la force répulsive osmotique car elle est additive : la force d'attraction entre deux surfaces est égale à la somme de toutes les forces attractives entre chaque atome d'une particule et chaque atome de l'autre particule. Pour deux surfaces suffisamment larges, la force attractive décroît avec le carré de la distance.

Comme représenté ci-dessous, lorsque la concentration en électrolyte augmente, la couche diffuse autour des particules devient plus compacte, le nuage de contre-ions est comprimé à la surface de la particule. Dans ce cas, les particules sont suffisamment proches pour que l'attraction de Van der Waals soit non négligeable. Si la concentration en électrolyte est faible, les couches diffuses mesurent environ 100nm et, n'étant pas soumises à l'attraction de Van der Waals, les particules se repoussent. Cette analyse du bilan des forces est générale et ne tient pas compte de la force d'hydratation (attractive) et de corrélation ionique (répulsive) qui interviennent dans certains cas.

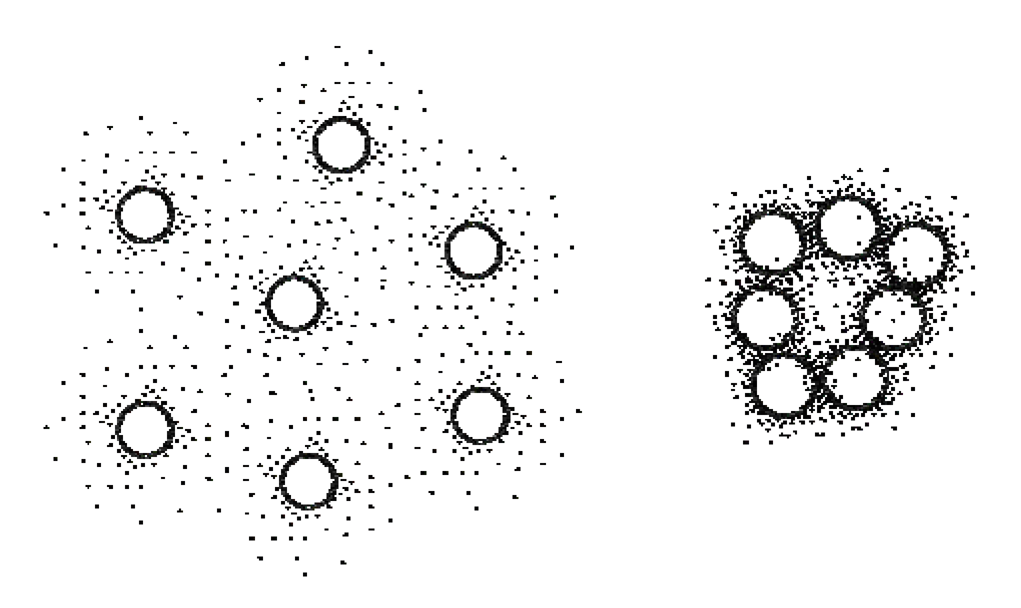


FIGURE 13 - REPRESENTATION DE LA COMPRESSION DE LA COUCHE DIFFUSE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ELECTROLYTE (A GAUCHE : FAIBLE CONCENTRATION, A DROITE : FORTE CONCENTRATION)

1.3.1.4 Interactions entre plaquettes d'argile. Effet du pH et du sel.

Les interactions entre oxydes sont assez simples : soit les particules se repoussent (état dispersé), soit elles s'attirent (état coagulé). Les interactions entre argiles sont plus complexes. Ayant des charges variables sur les bords et permanentes sur les faces, elles peuvent s'associer de différentes manières, comme représenté sur la figure ci-contre. On a un état dispersé mais plusieurs états floculés ou agrégés.

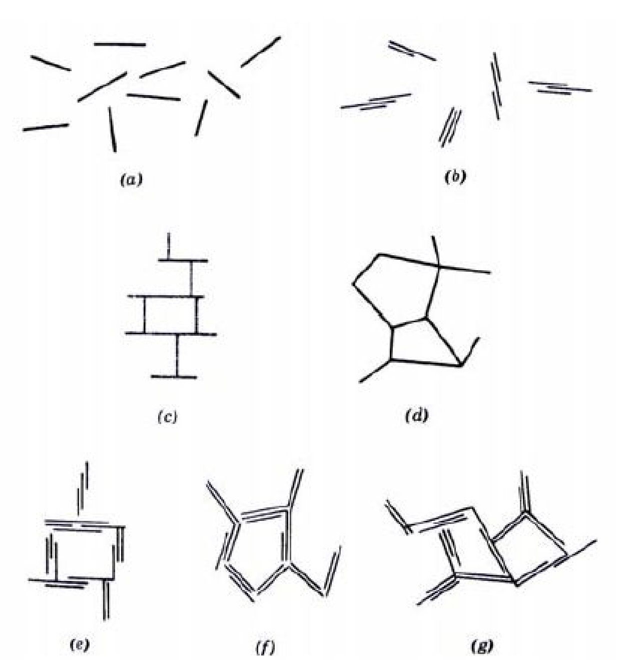


FIGURE 14 - DIFFERENTS MODES D'ASSOCIATION DES PARTICULES ARGILEUSES EN SUSPENSION.

Comme vu précédemment, les plaquettes d'argile portent une charge négative permanente sur les faces et une charge variable sur les bords. Celle-ci est positive en dessous du Point Iso Electrique des bords (pH 6) et négative au-dessus. On a donc globalement trois arrangements possibles, représentés ci-dessous. Si les bords sont négatifs, les plaquettes se repoussent : on est dans un état dispersé. Si les bords sont positifs, on a deux cas possibles : soit la solution est peu chargée en électrolyte (pH 3-6) et par conséquent on a une faible répulsion entre les grandes faces, et on a un état agrégé « en château de carte ». Soit on a une forte concentration en électrolyte (pH 1-3), donc une forte attraction entre les grandes faces et un état floculé très compact. Ces différents arrangements entraînent d'importantes variations de la viscosité avec le pH. Comme indiqué sur la figure ci-dessous, à taux de matière sèche constant, on passe d'un état plastique à un état liquide.

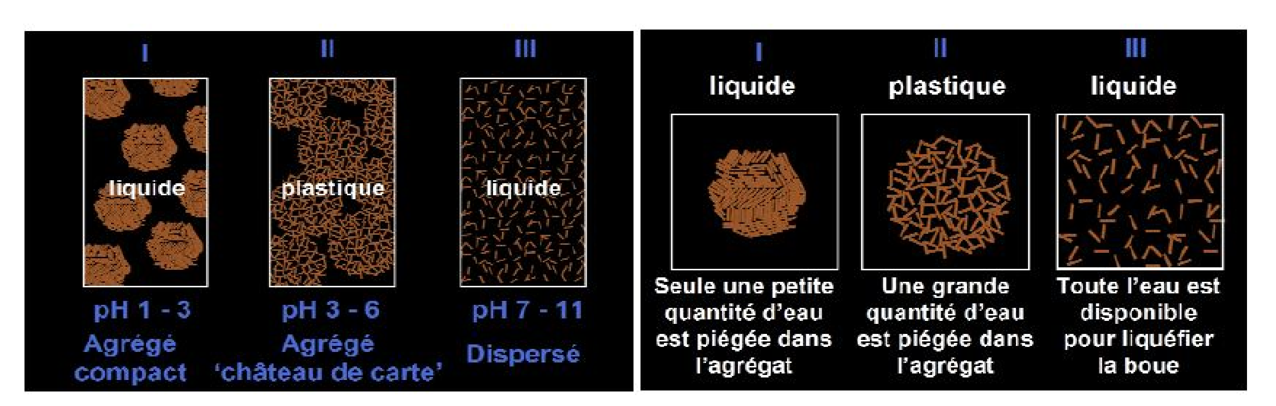


FIGURE 15 - TROIS MODES D'ARRANGEMENT SPATIAL DES ARGILES EN FONCTION DU PH

Encore une fois, le mécanisme présenté ici est simplifié et n'est pas applicable à toutes les argiles. Dans le cas de la kaolinite dont l'une des faces a une charge variable, les modes d'association sont sensiblement différents.

En combinant l'effet du sel et du pH, on obtient une large gamme de plasticité. La suspension peut être coagulée en décalant le pH de 10 à 5 ou en augmentant la force ionique à pH 10, comme représenté sur le graphique ci-dessous.

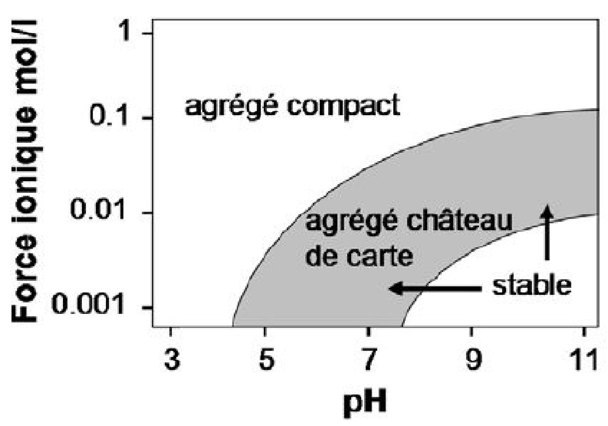


FIGURE 16 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA TRANSITION LIQUIDE-SOLIDE D'UNE SUSPENSION D'ARGILE EN FONCTION DU PH ET DE LA FORCE IONIQUE

L'expérience a été faite sur une terre naturelle (terre du Dauphiné) tamisée à 200µm et mélangée à de l'eau distillée. La terre naturelle constitue un système instable, au taux d'impuretés, notamment d'ions multivalents, plus élevé qu'une suspension d'argile contrôlée. L'expérience permet cependant d'observer d'importantes variations plasticité.

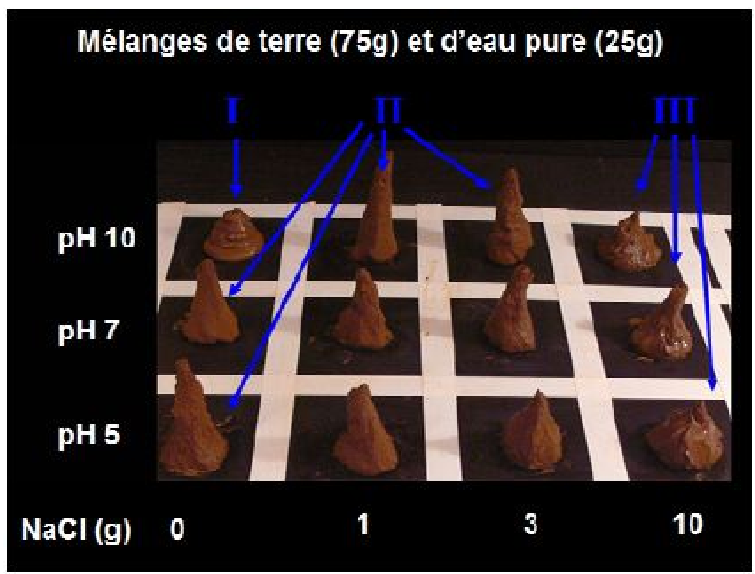


FIGURE 17 - EFFET COMBINE DU SEL ET DU PH SUR LA VISCOSITE D'UNE TERRE NATURELLE (TERRE DU DAUPHINE)

1.3.1.5 Hétéro - coagulation

On parle d'hétéro-coagulation pour désigner la coagulation de systèmes mixtes, comme un mélange d'oxydes et d'argile. Ces colloïdes présentant des propriétés de surface et des tailles différentes, il est difficile de prévoir comment ils interagissent entre eux, et de quelle manière cela influe sur les effets observés à l'échelle macroscopique sur la rhéologie des suspensions. En mélangeant des oxydes de fer très fins avec des plaquettes d'argiles, ceux-ci font enrober les plaquettes et leur imposer une nouvelle charge de surface. Cela dépend cependant de la quantité d'oxydes de fer. S'ils ne peuvent enrober que partiellement les plaquettes, alors les effets seront différents.

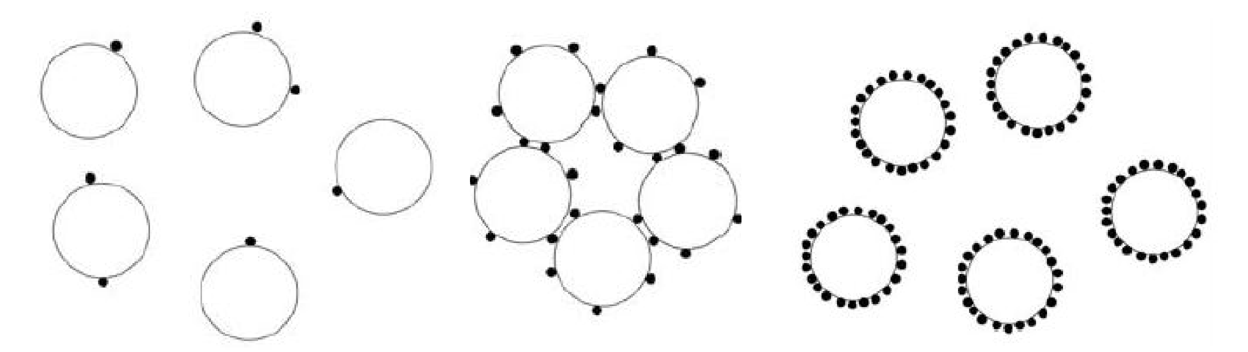


FIGURE 18 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INFLUENCE DE LA PROPORTION DE FINES PARTICULES DANS UN MELANGE DE FINES ET DE GROSSE PARTICULES DE CHARGES OPPOSEES.

Comme représenté sur la figure ci-dessus, lorsque la proportion de petites particules est faible, leur adsorption sur les plus grosses ne suffit pas à modifier leur leur charge et le système reste stable. Au-delà d'une certaine proportion de fines particules, le système est déstabilisé et les particules coagulent. Enfin, si la proportion de fines particules augmente suffisamment pour recouvrir la surface des plus grosses, on obtient un ensemble d'hétéro-agrégats qui se repoussent et le système est à nouveau stable.

On considère que deux phénomènes interviennent dans la formation de ces hétéro-agrégats. D'une part, les particules de charges opposées s'attirent. D'autre part, les petites particules adsorbées se repoussent latéralement en raison de la pression osmotique. Le degré de recouvrement dépend de cette répulsion latérale : plus la répulsion est forte, moins on a de particules adsorbées. Si on augmente la proportion d'électrolyte en

solution, on compacte les couches diffuses des petites particules et on diminue la répulsion latérale, permettant l'adsorption d'un plus grand nombre de particules.

Ainsi, il importe de considérer une suspension de terre réelle comme un système mixte argile-oxyde (et macromolécules), dans laquelle les mécanismes de modification de la stabilité du système sont plus complexes que dans une simple suspension d'argile.

1.3.1.6 Dispersants

On peut liquéfier de manière spectaculaire une suspension par l'ajout de ces produits, issue de l'industrie des céramiques techniques ou du béton. Le dispersant, en venant s'adsorber sur les bords des plaquettes d'argile permet d'inverser leur charge et de casser la structure en « château de carte », libérant ainsi l'eau emprisonnée. Peu de produit est nécessaire car les bords des argiles ne représentent qu'une petite de la surface totale des argiles. Il existe plusieurs types de dispersant, classifiés selon leur mode d'action [1] :

- par complexation de surface : certaines molécules permettent simultanément d'inverser la charge des bords et d'annuler l'effet floculant des cations multivalents en les complexant, grâce à la présence d'anions multivalents. C'est le cas de :
  1. certains sels inorganiques de sodium grâce aux anions carbonate (CO_3^{2-}), silicate (SiO_4^{4-}), etc.
  2. de nombreux acides organiques : l'anion lactate (présent dans le lait, le vin, les muscles, les fruits et légumes), l'anion tartrate (présent dans le vin), l'anion citrate (présent dans le jus de citron), l'anion tannate (présent dans le tannin de nombreux végétaux), l'anion oxalate (présent dans les racines de nombreuses plantes), l'anion benzoate (présent dans certains fruits), etc.
- la répulsion électrostérique : ces molécules, plus grandes que les précédentes, combinent deux effets : électrostatique (elles inversent la charge des bords) et stérique (leurs longues chaînes carbonées empêchent les autres plaquettes de s'approcher trop près, inhibant l'attraction de Van der Waals). C'est le cas :
  1. des polyélectrolytes anioniques qui contiennent des groupes fonctionnels négatifs une fois dissoutes dans l'eau (groupes carboxylates ($-COO^-$), groupes phénolates (-C6H5O)
  2. des acides humiques contenus dans l'humus qui sont des macromolécules contenant plusieurs groupes fonctionnels : amines, sucres, carboxylates, phénols, etc.
  3. des dispersants de dernière génération du ciment, appelés superplastifiants qui sont des copolymères en forme de peigne comprenant une colonne vertébrale anionique, avec des groupes carboxylates, sur laquelle sont greffées à intervalle régulier des chaînes non chargées de polyéthylène glycol de différentes longueurs

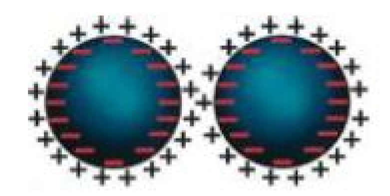
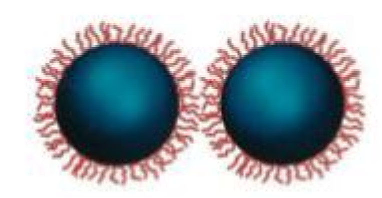



FIGURE 19 - REPRESENTATION DE DEUX TYPES DE DISPERSANT. PAR REPULSION ELECTROSTATIQUE (A GAUCHE), PAR REPULSION STERIQUE (A DROITE)

1.3.2 Dispersion et coagulation des boues d'argile : état d'avancement des recherches à MATEIS.

De même que pour la partie précédente, l'objectif n'est pas de faire un compte-rendu des travaux de recherche effectués à MATEIS dans le cadre du projet BAE, mais de présenter les éléments nécessaires à la compréhension de la suite de ce rapport.

1.3.2.1 Méthodologie

La méthodologie adaptée pour les recherches menées à MATEIS [5] consiste à étudier en parallèle le comportement d'une terre « modèle » et celui de plusieurs terres réelles.

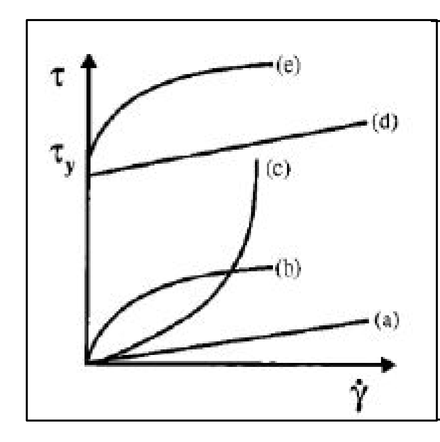
- La terre modèle est constituée d'une argile (smectite, illite ou kaolinite) et de sable normalisé. L'intérêt de ce matériau reconstitué est que son comportement, plus simple, facilite la compréhension des phénomènes scientifiques.
- Les terres réelles étudiées sont les fines argilo-calcaires AC0100 (FAC) extraites des carrières du boulonnais, la terre de Brézins (terre à pisé du Dauphiné) et la terre rouge (terre de Royans). Pour les essais en laboratoire, ces terres sont tamisées à 100µm et mélangée à du sable normalisé.

Les mêmes études de dispersion et de gélification (transition liquide-solide) sont menées sur les deux types de terres.

Les mesures effectuées pour caractériser les suspensions sont des mesures de rhéologie, qui caractérise l'aptitude d'un fluide à s'écouler et est basée sur la notion de viscosité. Plusieurs définitions de la viscosité existent, mais la plus simple est la définition newtonienne qui relie la contrainte de cisaillement τ à la vitesse de cisaillement γ à l'aide de la viscosité η :

$$\tau = \eta \gamma$$

L'unité de η est le Pascal.seconde (Pa.s). On représente sur un graphique dit rhéogramme la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement. Hormis le cas simple des fluides Newtoniens pour lesquels la viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, la plupart des fluides présentent des comportements plus complexes, comme représenté sur la figure ci-dessous :



(a) **newtonien**, lorsque la viscosité est constante et suit le modèle Newtonien.
(b) **rhéo-fluidifiant**, lorsque l'on a une diminution de viscosité avec le taux de cisaillement
(c) **rhéo-épaissisant**, à l'inverse quand la viscosité augmente avec le taux de cisaillement.
(d) **plastique** (ou de Bingham), ces fluides présentent un seuil en-dessous duquel la contrainte ne permet pas de cisailler le matériau.
(e) **pseudo-plastique** à seuil qui présente un seuil d'écoulement ainsi qu'une viscosité non constante.

FIGURE 20 - DIVERS COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES

Les suspensions de poudre dans un liquide sont des exemples de fluides complexes dont le comportement est fortement lié à l'état de dispersion, au taux de matière sèche et à la vitesse de sollicitation. Les rhéogrammes obtenus sur les dispersions présentent l'allure suivante :

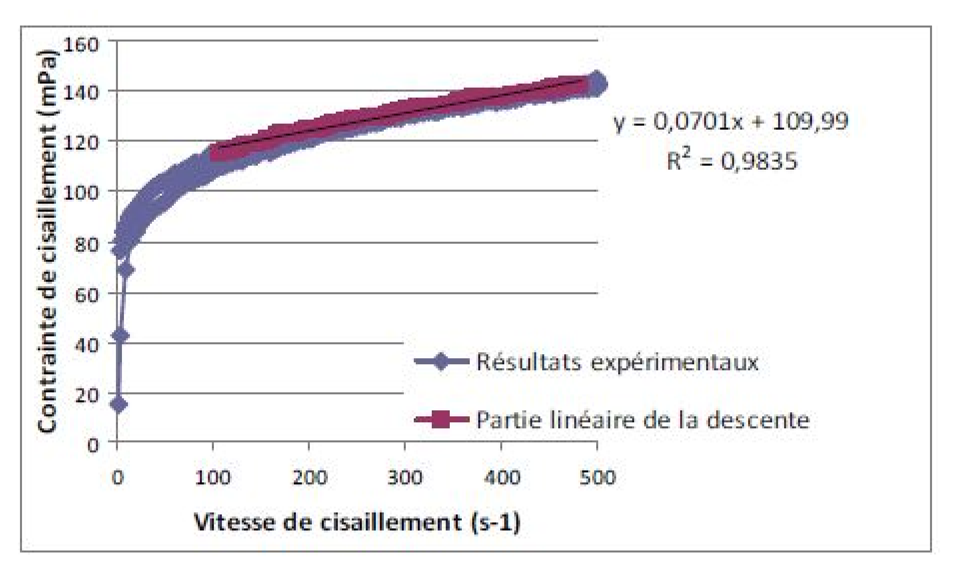


FIGURE 21 - EXEMPLE TYPIQUE D'UN RHEOGRAMME D'UNE DISPERSION D'ARGILE, AVEC MODELISATION PAR UN MODELE DE BINGHAM

On assimile ce comportement rhéologique à un modèle de Bingham, représentation la plus simple d'un fluide à seuil, appelé « plastique idéal » :

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl}\,\gamma$$

Avec τ_0 la contrainte seuil d'écoulement et η_{pl} la viscosité plastique.

Cette modélisation de la partie linéaire permet d'obtenir deux paramètres pour caractériser le comportement. Pour les applications visées de prise ou de gel, la notion de seuil d'écoulement plastique est très intéressante. Les paramètres sont obtenus par lecture sur le rhéogramme (on effectue une approximation linéaire dont on calcule la pente et ordonnée à l'origine).

Dans certains cas on utilise la notion de viscosité apparente (valeur de la viscosité à une vitesse de cisaillement donné) :

$$\eta_a = \tau / \gamma$$

Elle donne une mesure proche du besoin pratique de la mise en forme sur le terrain.

1.3.2.2 Influence du taux de matière sèche

On a étudié l'effet du taux de matière sèche, ou taux de charge, une donnée importante pour la rhéologie des dispersions de poudre. ϕ est la fraction volumique de solide dans la dispersion et ϕ_c une valeur critique de cette dispersion au-delà de laquelle le système passe de liquide à solide. La valeur critique dépend de la dispersion considérée (type de terre, pH, ajouts…). Elle doit être connue afin de se placer à la fraction de particules la plus proche de la valeur critique possible pour accentuer la variation de viscosité qui entraînera la gélification. Les valeurs de la fraction volumique critique varient beaucoup d'une terre à l'autre. Il est important d'en tenir compte pour l'étude rhéologique des différentes terres.

	Kaolinite	Illite	Smectite	F.A.C.	T. P.	T. R.
ϕ_c	15 %	25 %	-	40 %	45 %	35 %

FIGURE 22 - VALEUR DE LA FRACTION VOLUMIQUE CRITIQUE POUR DIFFERENTES SUSPENSIONS

1.3.2.3 Dispersion

En premier lieu, a été étudié l'effet du pH sur la rhéologie des suspensions. Etant donné que l'on souhaite, à terme, contrôler la viscosité des suspensions par modification du pH pour provoquer une gélification, il importe de connaître le comportement rhéologique des différentes suspensions sur une large gamme de pH. Comme le montre la figure ci-dessous, des résultats comportements très variables ont été observés.

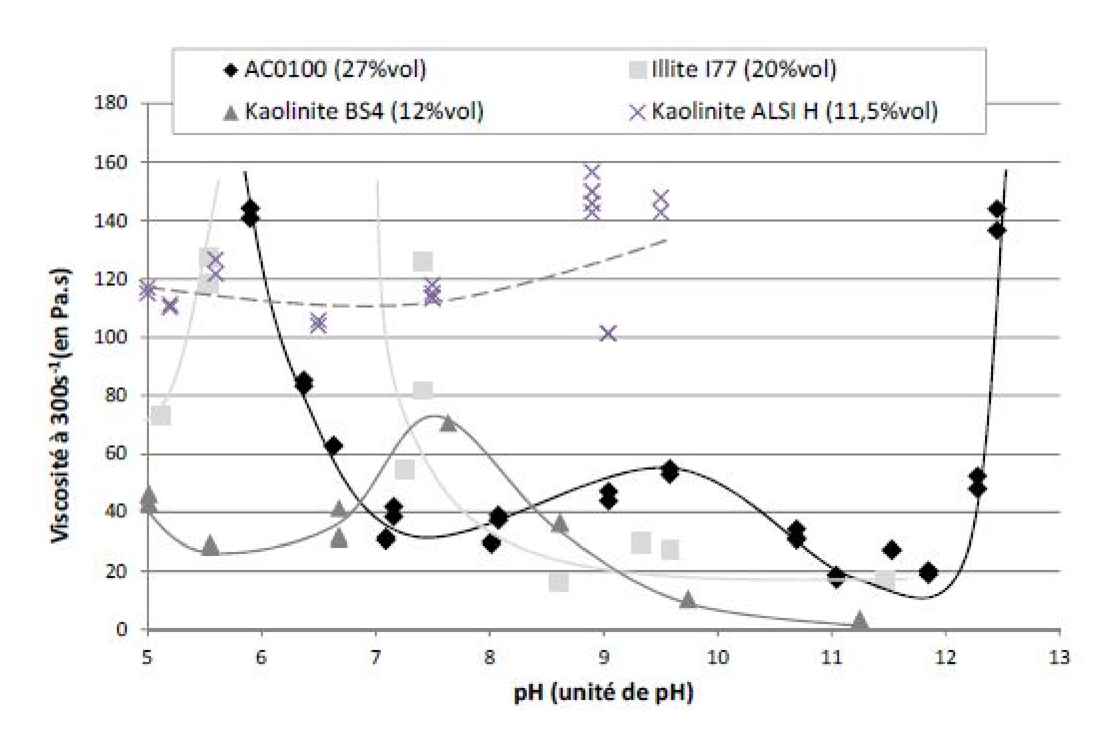


FIGURE 23 - VISCOSITE EN FONCTION DU PH POUR L'AC0100, L'ILLITE ET DEUX KAOLINITES

En second lieu, on a étudié l'influence d'un ajout de dispersant sur la viscosité. Même si la volonté à terme est d'utiliser des dispersants naturels, on a utilisé dans un premier temps dispersants industriels :

- l'hexamétaphosphate de sodium (HMPNa), un complexant de surface.
- l'acide polyacrylique de sodium (PAA) et le DARVAN 7 ou C, des dispersants électrostériques

On a testé ces dispersants sur les différentes suspensions et obtenus des rhéogrammes du type de celui présenté ci-dessous.

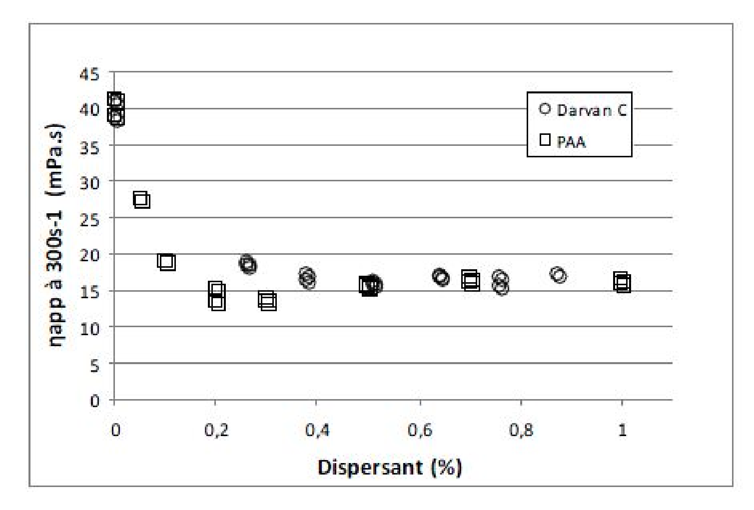


FIGURE 24 - EFFET DES DISPERSANTS SUR LA VISCOSITE APPARENTE DE LA TERRE AC0100 (27%VOL.)

Les différents essais effectués ont permis de noter que :

- l’ajout d’un dispersant permet de diminuer la viscosité de la suspension et de diminuer fortement le seuil d’écoulement (facteur 3 ou 4)
- la réduction de la viscosité par les dispersants observée est la même, pour la fraction fine des trois terres, alors que les terres sélectionnées contiennent des argiles différentes et que les dispersant ont des modes d’action différents.

Par ailleurs, on a effectué des essais mécaniques sur des éprouvettes réalisées avec les terres réelles tamisées associées à des granulats. On a remarqué une nette augmentation de la résistance à la rupture grâce à l’ajout de dispersant d’un facteur 1.5 à 2 comparé à des éprouvettes sans dispersant.

1.3.2.4 Transition liquide/solide

En premier lieu on a étudié l’effet de l’ajout de sel NaCl sur la viscosité des suspensions. Ce sel présente l’avantage d’être moins coûteux que d’autres sels comme KCl ou CsCl. Dans le cas de la kaolinite ou dans le cas des FAC, une augmentation de la viscosité a été observée. Un exemple est présenté ci-dessous.

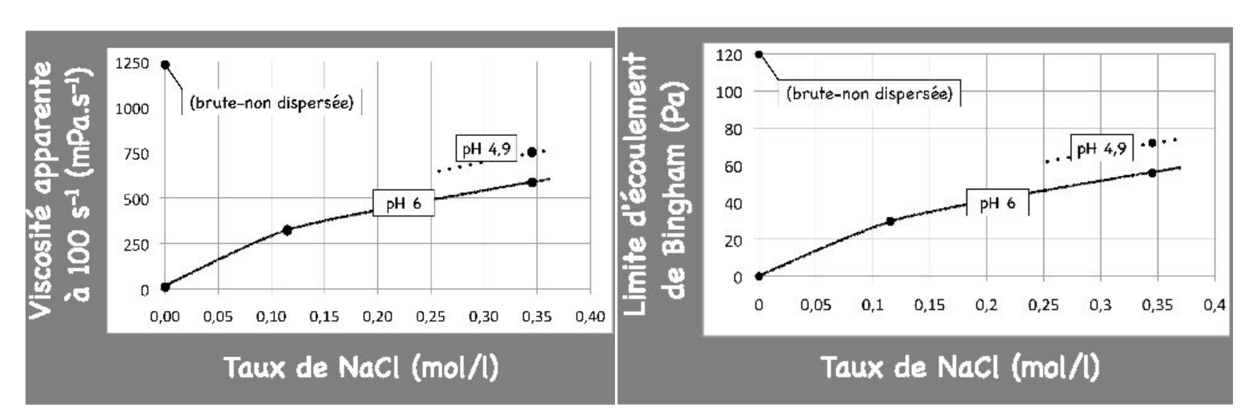


FIGURE 25 – EFFET DE L’AJOUT DE NACL SUR UNE SUSPENSION DE KAOLINITE (TAUX DE MATIERE SECHE 25%)

Ayant noté dans l’étude précédente qu’à force ionique égale, on atteignait des viscosités plus importantes en diminuant le pH, on a ensuite étudié la possibilité d’une transition liquide/solide par acidification du milieu. Dans l’idée de réaliser une coagulation différée dans le temps afin de permettre le coulage du béton, on a provoqué cette acidification par prolifération bactérienne. La plupart des bactéries produisent en effet de l’acide lorsqu’elles sont « activées » par la présence de nutriments, comme du glucose. Pour cela il suffit d’ajouter du sucre alimentaire. Dans le cas des FAC qui ne contiennent pas de bactéries en raison du traitement qu’elles ont subi, un ajout de yaourt a été effectué afin d’introduire une vie bactérienne. L’acidification du milieu se produit lentement. Dans le cas d’une suspension de terre de Brézins, obtient passe d’un pH 7 à un pH 5 en l’espace de 7 jours, ce qui permet d’atteindre un seuil d’écoulement, initialement de 2Pa, à environ 6Pa.

En conclusion, les variations de viscosité provoquées par la modification de la force ionique et du pH sont clairement observables, mais restent trop faibles pour pouvoir envisager un décoffrage. En effet, en tenant compte de la masse volumique du mélange terre-eau on calcule que pour qu’un mur de 1m de haut tienne sous son propre poids, la contrainte de cisaillement minimale à atteindre est de 0,5 MPa. Cependant, pour des raisons pratiques, on a réalisé cette étude sur des suspensions à faible taux de charge, loin du seuil de transition. Comme décrit précédemment, en se rapprochant de la fraction volumique critique, on pourrait obtenir une augmentation de viscosité de plus grande amplitude.

1.3.3 Expérimentations à l’échelle 1 à Caracol

1.3.3.1 Restauration du patrimoine local

Depuis sa création, l’entreprise utilise le béton d’argile pour la rénovation du bâti ancien. Un mélange de terre à pisé et de granulats stabilisé au ciment permet en effet de reboucher des fissures dans un mur en pisé, ou même

de refaire une partie d'un mur. L'aspect de surface peut être travaillé (brossé, sablé) pour se rapprocher de l'aspect graveleux du pisé.



FIGURE 26 - RECONSTRUCTION D'UN MURET EN PISE A COUBLEVIE

1.3.3.2 Murs porteurs, cloisons et dalles

Caracol réalise de plus des murs porteurs et des cloisons en béton d'argile à partir de terre de Brézins, une terre à pisé du Dauphiné, fournie par Akterre. Ces murs sont stabilisés au ciment.

Un exemple de réalisation de mur porteur est présenté ci-dessous. Le mur en béton d'argile a été coulé en deux étapes. Il mesure 6m par 6m, avec une épaisseur de 50cm pour la première partie et 30cm pour la deuxième. Le béton est mis en œuvre a l'état plastique. Il est malaxé puis versé dans les coffrages et enfin vibré à l'aiguille vibrante. Le mur s'intègre dans une ossature bois.







FIGURE 28 - EXEMPLE DE REALISATION DE CARACOL. TECHNIQUE MIXTE OSSATURE BOIS ET BETON D'ARGILE

L’entreprise réalise d’autre part des dalles en béton d’argile stabilisé au ciment. Le béton est mis en œuvre à l’état plastique à l’aide d’une règle vibrante sur une treille métallique. Le séchage est long, de l’ordre de deux mois, et souvent des finitions sont nécessaires, comme le passage d’une huile dure. Il est possible de faire de la dalle un plancher chauffant en y intégrant un réseau de fins tuyaux reliés à une source de chaleur. Un exemple de réalisation de dalle est présenté ci-dessous.




FIGURE 27 - EXEMPLE DE REALISATION D'UNE DALLE EN BETON D'ARGILE

Ces réalisations montrent que le béton d'argile tel qu'il est mis en œuvre aujourd'hui par l'entreprise est un matériau de construction intéressant, tant pour ses caractéristiques techniques que esthétiques. Seuls inconvénients, sa mise en œuvre est fastidieuse et son temps de séchage long.

1.3.3.3 Formulation

Grâce aux essais réalisés par les précédents stagiaires à Caracol, des améliorations ont pu être proposées pour la formulation des bétons d'argile. Une étude granulométrique de la terre de Brézins ainsi qu'une caractérisation mécanique d'éprouvettes de béton d'argile (teste en compression) a permis de déterminer :

- Qu'un ratio terre/sable de 1/2.5 est optimal (avec du sable paveur roulé lavé 0-20mm) en terme de résistance mécanique
- Que la résistance mécanique augmente avec la teneur en ciment et qu'une teneur de 3% (pourcentage de la masse totale de mélange sec, incluant le ciment) permet d'atteindre des propriétés mécaniques suffisantes pour un mur porteur (au moins 1.5MPa à J+28).
- Que le pourcentage d'eau de gâchage optimal est de 12% (pourcentage massique du mélange sec). Cette teneur en eau permet d'obtenir un mélange vibrable qui ne fissure pas au séchage.

En résumé, la formulation de base qui sera le point de départ de mes travaux de formulation est la suivante :

Constituant	Pourcentage pondéral
Terre de Brézins (<10mm)	27.7%
Paveur (<20mm)	69.3%
Ciment 52.5N	3%
Eau	12%

TABLEAU 1 - FORMULATION DE BASE POUR LE BETON D'ARGILE A PARTIR DE TERRE DE BREZINS

Cette formulation a été testée à l'échelle 1, sur un chantier et à l'occasion du festival Grains d'Isère. Dans les deux cas des éprouvettes ont été réalisées pendant le coulage du mur (avec le même mélange). Les résultats obtenus étaient satisfaisants en termes de résistance mécanique, mais la mise en œuvre restait difficile en raison de la plasticité du mélange.

Afin de liquéfier le mélange, différents dispersants ont été testés : hexamétaphosphate de sodium (HMPNa), vinaigre d'alcool, soude (lessive St Marc), tanins fabriqués par trempage de feuilles (chêne, châtaigner, noyer), lignosulfonate de calcium. Seul le HMPNa a donné des résultats satisfaisants en permettant de diminuer la demande en eau (quantité d'eau de gâchage nécessaire pour atteindre la même plasticité).

2 Objectifs du stage et contexte expérimental

2.1 Le transfert des techniques du laboratoire au chantier

Dans le cadre du projet BAE, le premier objectif du stage est d'améliorer les propriétés du béton d'argile, concernant sa facilité de mise en œuvre et ses caractéristiques mécaniques. Pour cela, les recherches en cours à MATEIS sur la dispersion et la coagulation des boues d'argiles sera en partie transférée à plus grande échelle dans le laboratoire-atelier de Caracol. Les travaux sur la modification du pH par activité bactérienne n'étant pas assez avancés, on étudiera principalement la coagulation de l'argile grâce à l'ajout de sel. On complètera les mesures de rhéologie sur des suspensions à MATEIS et on passera à un modèle plus proche de la réalité en étudiant des mortiers et en réalisant des éprouvettes à Caracol.

2.2 Formulation de bétons d'argiles

Dans la continuité du travail commencé par les précédents stagiaires, le deuxième objectif du stage est d'améliorer la formulation du béton d'argile à base de terre de Brézins, en étudiant l'impact de l'ajout de dispersant sur les caractéristiques du matériau. Il s'agira de trouver un dispersant efficace et d'en déterminer le dosage optimal.

De plus, dans le cadre d'un chantier qui sera réalisé par Caracol en 2013, un nouveau type de béton d'argile devra être formulé. Ce projet est l'occasion de réaliser un chantier « pilote » dans le cadre du projet BAE. En effet, le chantier sera localisé à Saint-Omer dans le Pas de Calais, à 50km des carrières du Boulonnais. L'idée est donc d'utiliser les granulats de la carrière afin de réaliser un béton d'argile à partir de matériaux locaux et de valoriser les fines argilo-calcaires (FAC), comme le prévoit le projet BAE.

2.3 Conditions expérimentales

2.3.1 Matériel disponible

Le laboratoire est installé à l'intérieur de l'atelier de Caracol. Pour réaliser mes expériences, je dispose, en plus du matériel classique de maçonnerie (truelles, lisseuses, gamates, etc.) d'un matériel spécifique :

- Une balance électronique scientifique (précision 0.2g, max.6kg)
- Un pèse-personne (précision 0.5kg max.100kg)
- Un ensemble de six tamis de laboratoire (de maille allant de 0.5cm à 0.08mm)
- Deux tamis de chantier (de maille 2cm et 1cm)
- Un four ménager servant d'étuve
- Un cône d'Abrams ($Ø_{min}$ 6.5cm, $Ø_{max}$ 9.6cm, hauteur 8cm)
- Une table à choc (planche de bois bakélisée à laquelle ont on applique des chutes de 5 cm en ôtant une calle)
- Un malaxeur (mèche-hélice métallique fixée sur une perceuse/visseuse)
- Des moules cubiques de 10cm par 10cm (par groupe de trois)
- Des moules cylindriques de 16cm de diamètre et 32cm de hauteur



FIGURE 29 - MATERIEL DE LABORATOIRE (A GAUCHE : TAMIS, A DROITE : MOULES CUBIQUES)

Une partie des essais a été réalisée au laboratoire CRATerre (ENSAG) qui dispose notamment d'une presse hydraulique et de matériel permettant d'analyser la partie fine de la terre (sédimentométrie, essai au bleu de méthylène).

2.3.2 Tests de compression

Les tests de compression sont réalisés à l'aide la presse du laboratoire CRATerre. Il s'agit d'une presse basique, entièrement mécanique et sans jauge de contrainte. Ainsi, on ne peut pas obtenir de courbe contrainte en fonction de la déformation permettant de connaitre le module de Young du matériau testé. On peut uniquement obtenir la valeur de la résistance à la rupture (Rc).

On pompe manuellement pour appliquer une pression sur l'éprouvette par l'intermédiaire d'un plateau métallique recouvrant la surface de l'éprouvette. La force appliquée s'affiche sur un cadran. Lorsqu'on atteint la rupture de l'éprouvette, la pression appliquée est stoppée et on lit la valeur atteinte. On en déduit la valeur de la contrainte appliquée notée Rc (résistance à la compression) en divisant par la surface de l'éprouvette sur laquelle est appliquée la force.





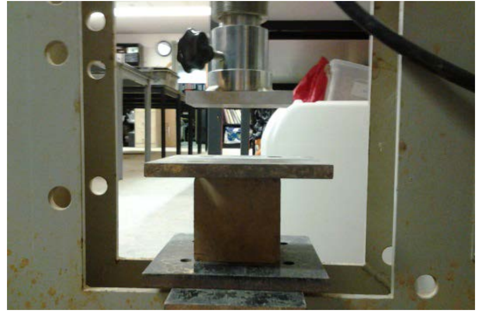


FIGURE 30 - PRESSE HYDRAULIQUE DU LABORATOIRE CRATERRE

Afin de limiter les forces de frottement, cette surface doit être la plus lisse possible. En effet, comme expliqué dans le *Livrable 1* [2], un solide a tendance à se déformer sous l'effet d'une contrainte uniaxiale, en fonction de son coefficient de Poisson. Les forces de frottements au niveau de l'interface plateau/éprouvette empêchent cette déformation. On n'applique donc plus une contrainte uniaxiale pure et la charge à la rupture mesurée est supérieure à la charge à la rupture attendue.

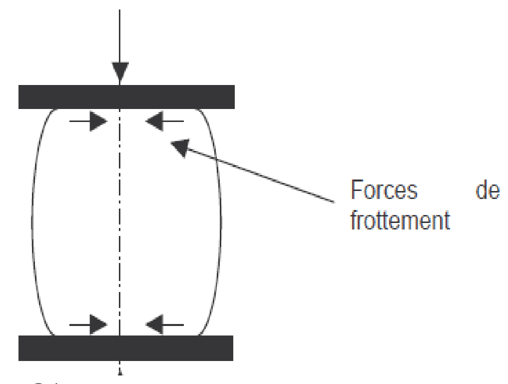


FIGURE 31 -REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES FORCES DE FROTTEMENTS LORS D'UN TEST EN COMPRESSION [2]

La modification du champ de contrainte diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'interface plateau/éprouvette. Afin de limiter ce phénomène, on choisit donc de préférence des éprouvettes d'élancement (rapport longueur sur largeur) important. Au-delà d'un élancement de 5 on peut considérer que le frettage n'a plus d'effet notable sur la mesure (à condition d'éviter le flambement), mais la mise en œuvre de telles éprouvettes pose des problèmes d'homogénéité et de représentativité. Aussi il est plus courant d'utiliser des éprouvettes d'un lancement compris entre 1 et 2. Pour un élancement de 2, la valeur de résistance mesurée est environ égale à 1.2 fois la résistance en compression intrinsèque ; pour un élancement de 0.5, la valeur mesurée peut être 10 fois supérieure à la valeur intrinsèque.

On veille aussi à l'état des surfaces de l'éprouvette en contact avec le plateau. Plusieurs méthodes existent : on choisit un matériau souple comme le latex, la silicone, la cire de bougie, associé à un produit lubrifiant. Ne disposant pas de ces moyens, nous avons simplement éliminé les rugosités de surface en appliquant, une fois l'éprouvette décoffrée, un enduit d'une épaisseur de 5mm.Il s'agissait d'un mélange de plâtre et de terre en proportions égales (terre utilisée dans l'éprouvette tamisée à 1mm). Nous avons de plus intercalé un carton entre le plateau métallique et l'éprouvette au moment du test. Ceci a été réalisé pour les cylindres dont les surfaces étaient particulièrement rugueuses. Pour les cubes, nous n'avons effectué aucune modification car il est possible d'orienter le cube de manière à ce que les surface à l'interface soit une des surfaces latérales du cubes, plus lisses que la surface supérieure.



FIGURE 32 - PHOTO DES EPROUVETTES SURFACEES

Au moment du test, on observe les profils de rupture qui constituent un indicateur de l'intensité des frottements à l'interface plateau/éprouvette.

Pour les cubes nous avons obtenu des profils en X indiquant de nombreux frottement. Pour les cylindres nous avons observé le plus souvent des frottements intermédiaires voir faibles (cf. photos ci-dessous).

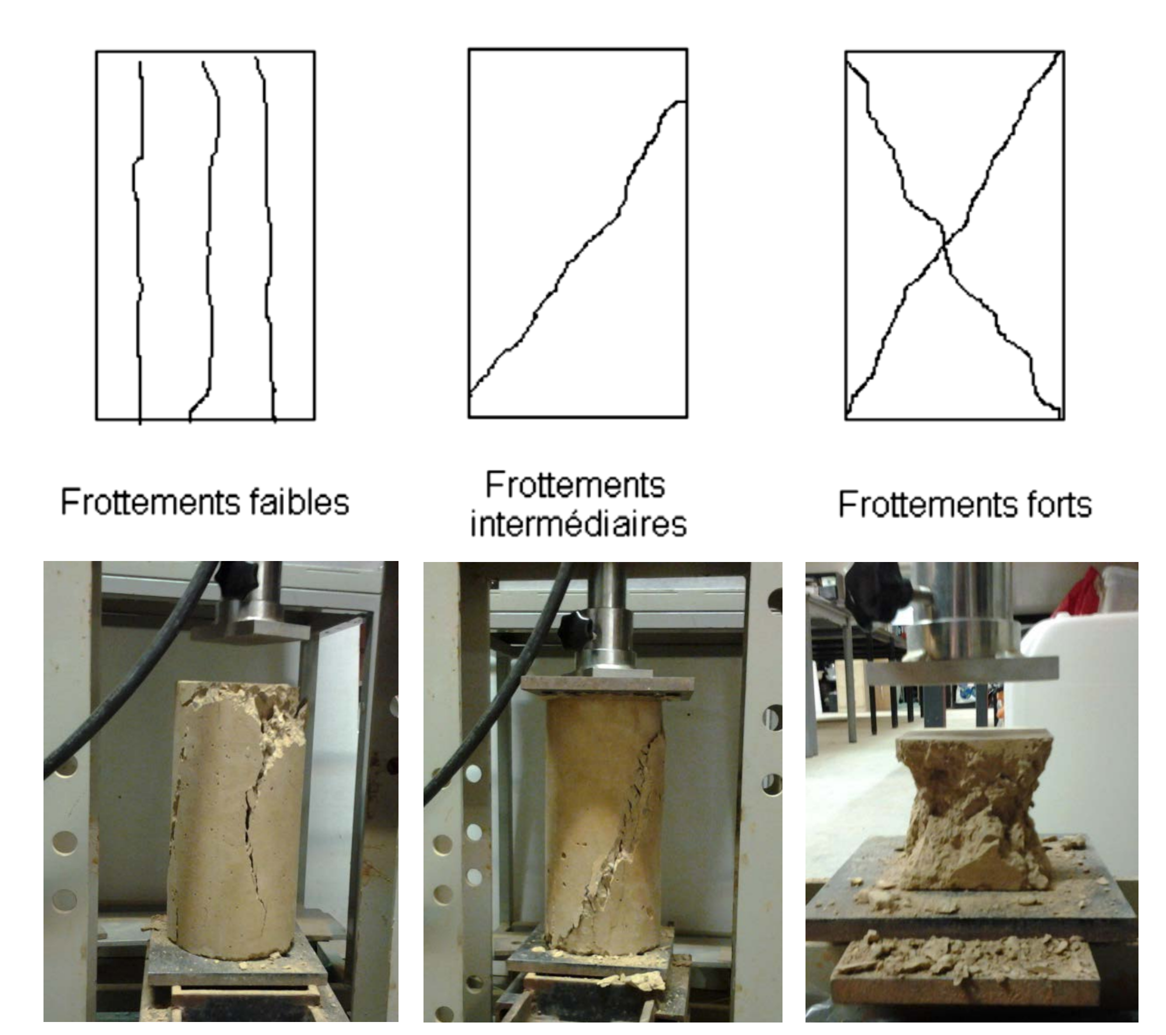


FIGURE 33 - SCHEMA [2] ET PHOTOS DES DIFFERENTS PROFIL DE RUPTURE.

2.3.3 Tests d'étalement



FIGURE 34 - PHOTOS DE LA TABLE A CHOC ET DU CONE D'ABRAMS

Le test d'étalement présenté ici permet une mesure indirecte de la viscosité plastique. Réalisé avec un dispositif normalisé, ce test permet de savoir dans quelle gamme de plasticité se situe le mortier considéré. Avec le matériel dont nous disposons à Caracol, il s'agit uniquement d'un moyen de mesure qualitatif : on compare l'étalement de différents mortiers entre eux pour évaluer leur plasticité.

Le cône d'Abrams est rempli puis démoulé sur la table à choc préalablement humidifiée. La table est inclinée à l'aide la cale, puis on l'enlève d'un coup sec pour appliquer un nombre de coups déterminé. On mesure le diamètre du mortier une fois étalé à l'aide de réglets. On effectue deux mesures dont on déduit la moyenne. L'étalement est égal à la différence entre le diamètre final moyen et le diamètre initial (9,6cm dans notre cas).

3 Travaux de formulation sur le béton d'argile à partir de terre de Brézins

3.1 Analyse de la terre de Brézins

Dans un premier temps une analyse granulométrique de la terre de Brézins a été réalisée. Ce travail avait déjà été réalisé par les précédents stagiaires. J'ai donc pu comparer les résultats obtenus, et compléter cette analyse par une étude des fines par sédimentométrie.

3.1.1 Analyse granulométrique

L'analyse granulométrique consiste à calculer la proportion des différentes tailles de grains constituant un mélange granulaire. Pour les granulats de carrière, on réalise une granulométrie par voie sèche. Pour la terre on réalise une granulométrie par voie humide. En effet, même concassée et séchée, la terre contient des agrégats en raison de la présence d'argile. Il faut donc « casser » des agrégats en les dissolvant dans de l'eau. Pour une terre très argileuse, l'utilisation d'un dispersant est préconisée.

Un échantillon de terre est sélectionné dans la terre à analyser. Afin de sélectionner un échantillon représentatif, deux règles sont à respecter :

- Selon Pelletier […] la masse prélevée dépend de la dimension des plus gros grains contenus dans la terre à analyser. On prélève une masse comprise entre 200 et 600 fois le diamètre maximum (avec la masse en g et le diamètre en mm).
- On prélève arbitrairement dans le tas de terre une quantité environ égale à 4 fois la masse souhaitée. On sépare ce tas en 4 parties égales, dont on ne garde que 2 parties opposées. On répète cette opération. Ce qu'il reste de terre constitue l'échantillon à analyser.

L'échantillon est passé dans les tamis successifs, en commençant par le plus gros, placés au-dessus d'une gamate pour récupérer les *passants*. On utilise un pulvérisateur d'eau et un pinceau afin de séparer les agrégats. On laisse sécher et on pèse le contenu de chaque tamis appelé *refus*. Les passants du dernier tamis, inférieur à 80µm, constituent la fraction fine (sables fins, silts et argiles). Ils représentent un volume important, environ la moitié de la terre. Une fois qu'ils ont sédimenté au fond de la gamate, on siphonne l'eau en surface et les place à l'étuve à 105°C afin de les sécher complètement.

Les résultats sont ensuite mis en forme. A partir de la masse des refus de chaque tamis, on calcule le pourcentage correspondant. Pour cela on divise la masse du refus par la masse totale des refus (et non par la masse initiale d'échantillon, qui diffère de la masse finale en raison des inévitables pertes dues à la méthode de mesure). On calcule ensuite le pourcentage des refus cumulés en additionnant les pourcentage de refus depuis la classe de plus grande dimension, ou des passants cumulés en commençant la classe de plus petite dimension. On trace ensuite la courbe des pourcentages des passants ou des refus cumulés en fonction de la taille des grains, celle-ci étant représenté en abscisse sur un axe logarithmique (base 10), qui par convention est décroissant.

Voici les résultats obtenus pour la terre de Brézins. La masse initiale de l'échantillon prélevé est 1057.4g (en dessous de la limite préconisée), la masse finale est 962.6g.

D (mm)	R (g)	R (%)	Pc (%)
10	0	0	100
5	147	15,27	84,73
2	105,6	10,97	73,76
1	37,8	3,93	69,83
0,4	67	6,96	62,87
0,2	85,2	8,85	54,02
0,08	83,4	8,66	45,36
-0,08	436,6		

TABLEAU 2 - ANALYSE GRANULOMETRIQUE DE LA TERRE DE BREZINS

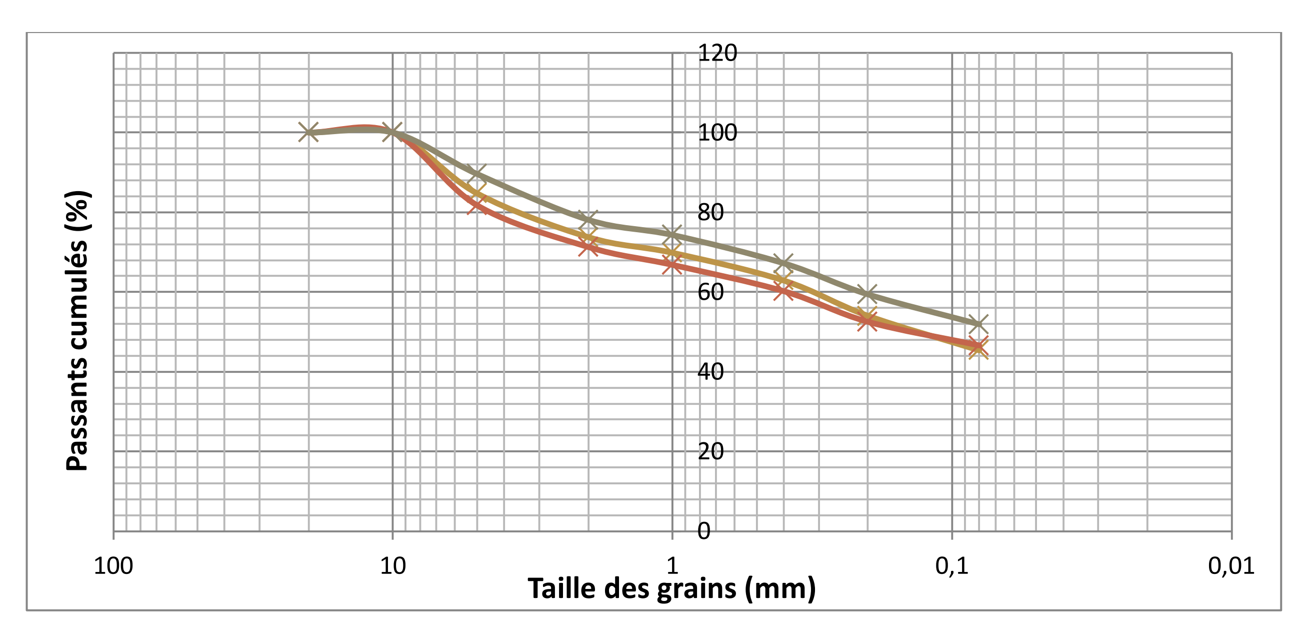


FIGURE 35 - GRANULOMETRIE DE LA TERRE DE BREZINS – COMPARAISON AVEC LES RESULTATS OBTENUS PRECEDEMMENT

Les résultats obtenus viennent confirmer les analyses faites précédemment. La terre de Brézins présente une granulométrie linéaire ce qui permet un empilement compact des grains et justifie son usage comme terre de construction.

3.1.2 Essai sédimentométrique et valeur au bleu de méthylène

Afin d'étudier la partie fine de la terre, on procède à un essai sédimentométrique [16]. Le principe est le suivant : on laisse un mélange de fine, d'eau et de dispersant (HMP) sédimenter dans une éprouvette. Les sables fins sédimentent en premier, suivis des silts et enfin des argiles. On mesure la densité du mélange en fonction du temps et, connaissant la vitesse de chute des particules en fonction de leur masse, on en déduit la proportion de chaque catégorie de grains. La mesure s'effectue à l'aide d'un hydromètre. On obtient une granulométrie complète allant jusqu'à 1.5µm.

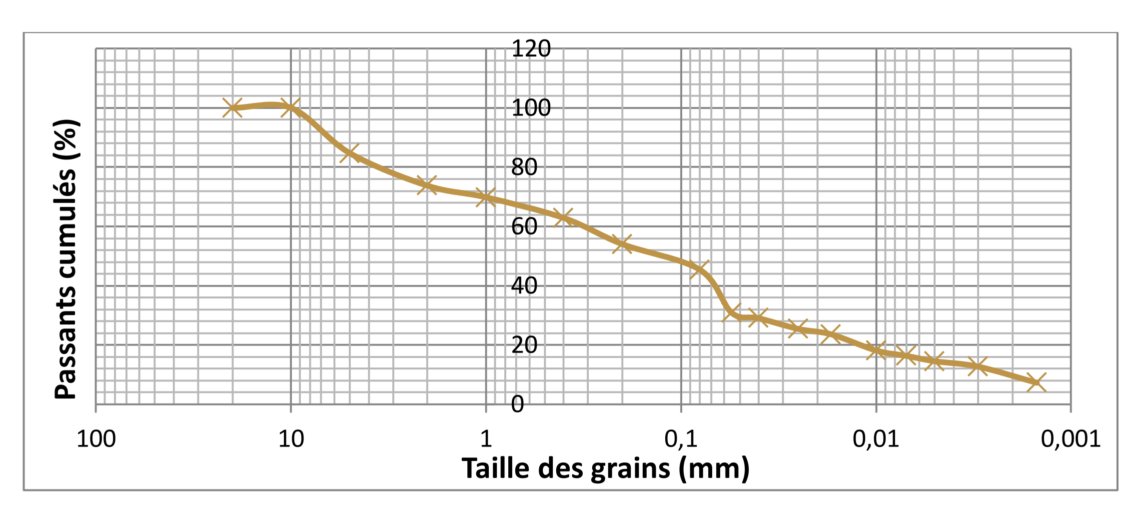


FIGURE 36 - ANALYSE GRANULOMETRIQUE COMPLETE DE LA TERRE DE BREZINS

L'essai sédimentométrique est complété par l'essai au bleu de méthylène [16] qui mesure la sensibilité à l'eau des argiles en s'adsorbant à la surface des feuillets. On prépare une solution de terre et d'eau distillée à laquelle on ajoute progressivement du bleu de méthylène en solution. Le test consiste à prélever une goutte de la solution et à la placer à l'aide d'une baguette de verre sur un papier filtre. Lorsque les argiles sont saturées au bleu de méthylène, une auréole bleue claire se forme autour de la goutte. On calcule la valeur au bleu en divisant le volume de bleu de méthylène introduit par la masse de l'échantillon (30g). Pour la terre de Brézins, on obtient 1.63. D'après le guide des terrassements routiers (GTR), 6 types de sols sont définis en France (cf. figure ci-dessous). La terre de Brézins correspond dont à un sol sablo-argileux peu plastique.

Valeur de bleu de méthylène (V_{BS})	Catégorie de sol
$V_{BS} < 0,1$	sol insensible à l'eau
$0,2 <= V_{BS} < 1,5$	sol sablo limoneux, sensible à l'eau
$1,5 <= V_{BS} < 2,5$	sol sablo argileux, peu plastiques
$2,5 <= V_{BS} < 6$	sol limoneux de plasticité moyenne.
$6 <= V_{BS} < 8$	sol argileux.
$V_{BS} > 8$	sol très argileux.

TABLEAU 3 - CLASSIFICATION DES SOLS SELON LEUR VALEUR AU BLEU DE METHYLENE (SOURCE : GTR)

D'après des analyses DRX réalisées au CTMNC [5], on sait que cette terre contient principalement deux types d'argile : l'illite et muscovite.

3.2 Dosage du dispersant TILLMAN et effet sur les propriétés mécaniques

Comme vu précédemment (partie 1.3.3.3), plusieurs dispersants ont été testés à Caracol sur la terre de Brézins, sans obtenir des résultats satisfaisants. Pourtant, comme le montre R.Anger dans sa thèse [1], les superplastifiants pour le béton, dernière génération de dispersants pour les bétons autonivelant, sont très efficaces sur un mortier de terre.



FIGURE 37 - EFFET D'UN SUPERPLASTIFIANT SUR UN MORTIER DE TERRE ET DE GRANULATS, D'APRES [1]

Un essai concluent a été réalisé sur une dalle à l'occasion du festival Grains d'Isère en 2011 en utilisant un de ces produits : le TM ON-S2000 que nous nommerons ici « TILLMAN ». Nous avons poursuivi les essais avec ce produit, afin de mesurer son effet sur le béton de terre de Brézins et de trouver une formulation fiable pour les chantiers réalisés par l'entreprise.

3.2.1 Effet du dispersant TILLMAN sur la rhéologie

A l'aide de la table à choc et du cône d'Abrams, on mesure l'étalement de mortiers dans lesquels on introduit différentes proportions de TILMANN. On choisit de d'appliquer 10 coups à la table à choc.

Les mortiers sont constitués de 70% de terre de Brézins tamisée à 10mm et 30% de granulats roulés lavés 0-11.2mm. La teneur en ciment N52 est constante et fixée à 3% (pourcentage pondéral du total sec, ciment inclus). La teneur en eau varie de 10 à 13%. La concentration en TILLMAN est de 1.7% ou 2.6% en pourcentage pondéral des fines (45% de la terre de Brézins, plus le ciment). Les formulations des différents mortiers et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

	Teneur en eau (%pond. tot. sec)	TILLMANN (%pond. liant)	Etalement (cm)
M1	13	0	2.2
M2	14	0	3.0
M3	15	0	4.7
M4	10	1.8	1.9
M5	11	1.8	4.6
M6	12	1.8	7.9
M7	13	1.8	9.6
M8	10	2.7	5.3
M9	11	2.7	10.4

TABLEAU 4 - COMPOSITION DES DIFFERENTS MORTIERS TESTES ET VALEUR DE L'ETALEMENT

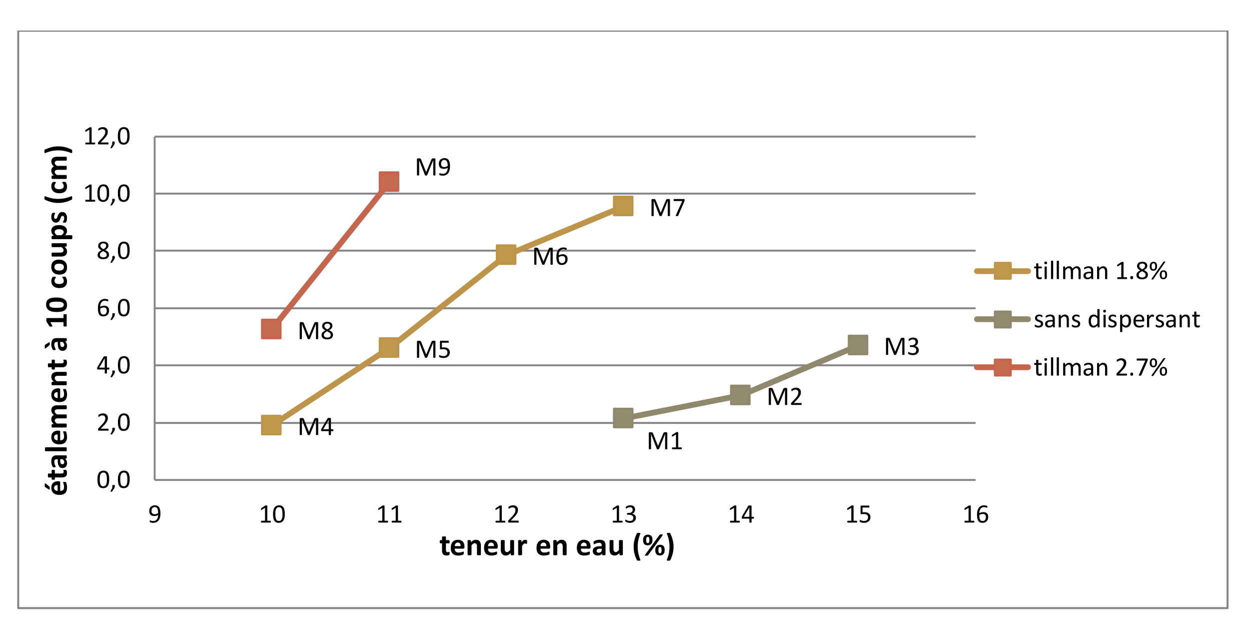


FIGURE 38 - ETALEMENT DES DIFFERENTS MORTIERS

Le dispersant TILLMAN, introduit en faible quantité, permet donc une réduction importante de la demande en eau. Avec 1.7% de TILLMAN et 10% d'eau on a un mortier aussi liquide que sans dispersant à 13% d'eau. Avec 2.6% de TILLMAN on peut diminuer davantage la quantité d'eau à introduire.

L'utilisation de ce produit peut donc permettre de faciliter considérablement la mise en œuvre. Le béton d'argile mis en œuvre actuellement, de type M3, est mélangé dans une bétonnière puis versé à l'aide de seaux (ou d'un godet de tractopelle) dans les coffrages. Avec un mortier de type M5 ou M8, on rendrait l'étape de malaxage plus facile et on diminuerait la teneur en eau, limitant ainsi les risques de fissurations. Avec un mortier de type M9, on pourrait imaginer une mise en œuvre par pompage depuis un camion toupie. La mise en œuvre d'un tel béton, devenu autoplaçant, pourrait se faire sans aiguille vibrante. Le coulage de dalles serait aussi facilité.

3.2.2 Effet du dispersant TILLMAN sur les propriétés mécaniques

3.2.2.1 Eprouvettes cubiques

Vu le matériel à disposition, on réalise des éprouvettes cubiques de 10cm par série de six, correspondant à deux blocs de trois éprouvettes. Les éprouvettes d'une même série ont la même composition. La première moitié est testée à J+7 (7 jours après la réalisation), la seconde moitié est testée à J+28 (28 jours après la réalisation). Le test effectué est un test de compression réalisé à l'aide d'une presse hydraulique (cf. partie 2.3) qui permet d'obtenir la valeur de la résistance à la rupture (Rc) de chaque éprouvette. On obtient donc pour chaque série, la valeur de Rc à J+7 et la valeur de Rc à J+28, chacune étant la moyenne des mesures effectuées sur 3 éprouvettes.

Les mortiers sont coulés dans les moules préalablement huilés. Les éprouvettes sont décoffrées 24h après coulage. De J+1 à J+7, les éprouvettes sont conservées sous cure humide : on limite l'évaporation de l'eau qu'elles contiennent par un emballage en film plastique afin de permettre la prise du ciment (on procède de la même manière avec un mur coulé sur un chantier).

Les mortiers sont constitués de 70% de terre de Brézins tamisée à 10mm et 30% de granulats roulés lavés 0-11.2mm, sauf pour les série C1, C2 et C3 où on a utilisé les mêmes granulats mais de taille supérieure (0-22.4mm). Ceci constitue une erreur, car par convention on veille à utiliser des granulats dont le diamètre maximum ne dépasse pas 1/10 de la dimension caractéristique de l'éprouvette. En l'occurrence, les graviers devraient, en théorie, ne pas dépasser 1cm.

La teneur en ciment N52 est constante et fixée à 3% (pourcentage massique du total sec, ciment inclus). La teneur en eau varie de 10 à 12%. La concentration en TILLMAN est de 1.7% à 5.4% en pourcentage massique des

fines (45% de la terre de Brézins). Les formulations des différents mortiers et les résultats obtenus sont présentés ci-dessous (certains résultats de Rc à J+7 manquent, soit parce que les éprouvettes n'ont pas été réalisées, soit parce qu'elles étaient trop endommagées pour être testées).

Série	Teneur en eau (%pond. tot. sec)	TILLMANN (%pond. liant)	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)
C1	12	3.1	-	4.5
C2	11	4.5	0.73	3.8
C3	10	5.4	0.56	4.1
C4	11	2.7	-	5.8
C5	11	1.8	1.5	5.4
C6	10	1.8	-	6.3

TABLEAU 5 - FORMULATION DES EPROUVETTES CUBIQUES REALISEES ET RESISTANCE A LA COMPRESSION

A titre indicatif, la valeur obtenue par mon prédécesseur [9] pour un mortier à 12% d'eau sans dispersant (à 4% de ciment) est de 3.1MPa (Rc à J+28).

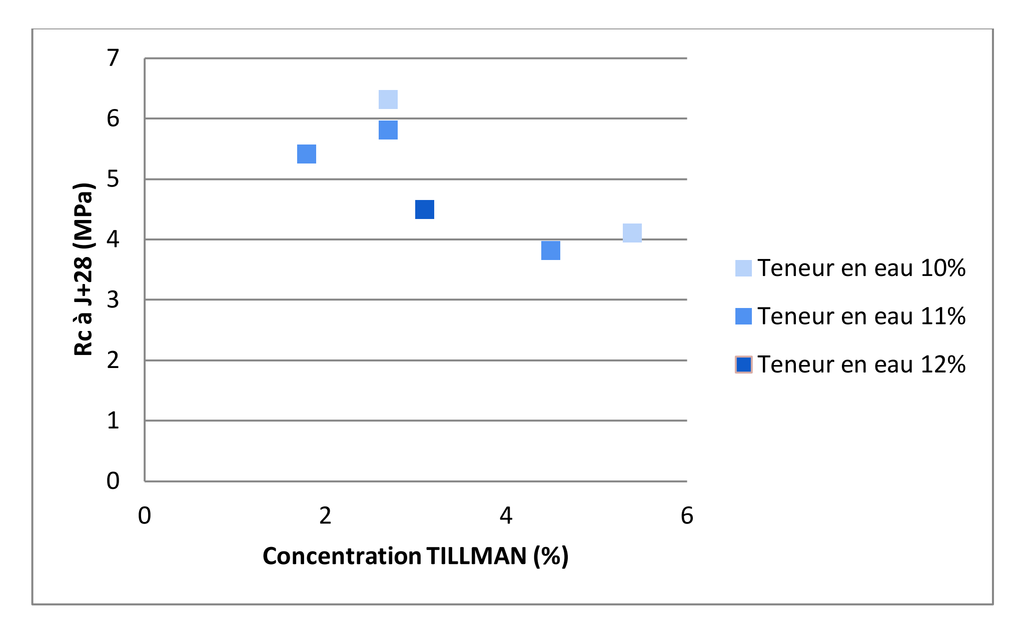


FIGURE 39 - RESISTANCE MECANIQUE DES EPROUVETTES EN FONCTION DE LA QUANTITE DE TILLMAN POUR DIFFERENTES TENEUR EN EAU

Premièrement, ces résultats montrent que l'ajout de dispersant TILLMAN conduit à une amélioration des propriétés mécaniques. En effet, l'ajout de 3.1% de TILLMAN conduit à une augmentation d'un facteur 1.5 de la résistance mécanique d'un béton à 12% d'eau. Ce résultats est attendu car pour la plupart des dispersant testés dans le projet BAE on observe une augmentation d'un facteur 1.5 à 2 [5].

Deuxièmement, on observe qu'à teneur en eau égale, il existe une quantité optimum de dispersant en termes de résistance mécanique : de C2 à C4 on double la quantité de dispersant ce qui entraîne une diminution d'un tiers de Rc. On suppose que la différence des résistances mécaniques obtenues entre C1, C2 et C3 et les autres éprouvettes ne peut être due au changement de granulats utilisés. C'est en raison de l'introduction d'une quantité trop importante de dispersant que la prise est retardée. On veillera à utiliser le dispersant dans la gamme conseillée sur la fiche technique (0.1 à 2% du poids du liant, ici constitué des fines de la terre et du ciment). On retiendra qu'à 11% d'eau, pour obtenir les meilleures propriétés mécaniques, on se place à 2.7% de TILLMAN.

On observe que, à teneur en eau égale, la résistance à J+7 est plus élevée avec 1.8% de TILLMAN que 4.5%. En effet dans un premier temps le produit ralentit la prise du ciment, comme la plupart des dispersants.

Pour cette raison il est plus judicieux de comparer les résultats de Rc à J+28 lorsque la prise est presque terminée.

On a par ailleurs mesuré l'impact d'une diminution de la quantité de ciment. On a réalisé des éprouvettes avec 2% de ciment. Comme détaillé sur le tableau ci-dessous, les résistances mécaniques obtenues sont deux fois plus faibles que celles obtenues avec 3% de ciment. Il semble donc pertinent de conserver une teneur en ciment N52 de 3%.

Série	Teneur en eau (%pond. tot. sec)	TILLMANN (%pond. liant)	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)
C5	11	1.8	1.5	5.4
C7	11	1.8	0.8	2.6

TABLEAU 6 - FORMULATION DES EPROUVETTES CUBIQUES REALISEES ET RESISTANCES A LA COMPRESSION

3.2.2.1 Eprouvettes cylindriques

Afin de vérifier les résultats obtenus sur les éprouvettes cubiques, on réalise des éprouvettes d'élancement plus grand. On dispose d'éprouvettes cylindriques 16/32cm.

On réalise trois séries d'éprouvettes. Chaque série est constituée de quatre cylindres. On effectue la moyenne de deux valeurs pour chaque résistance mécanique, à 7 et à 28 jours.

On réalise un mortier témoin, et deux mortiers aux plasticités égales, mais avec des teneurs en eau et des dosages de TILLMAN différents, qui correspondent aux deux plasticités souhaitées déterminées précédemment (M5 et M8).

Série	Teneur en eau (%pond. tot. sec)	TILLMANN (%pond. liant)	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)
Cy1	12	0	0.9	1.8
Cy2	11	1.8	1.4	3.2
Cy3	10	2.7	1.4	3.4

TABLEAU 7 - FORMULATION DES EPROUVETTES CYLINDRIQUES REALISEES ET RESISTANCES A LA COMPRESSION



FIGURE 40 - PHOTO DES EPROUVETTES APRES DECOFFRAGE

Ces résultats confirment que l'ajout de TILLMAN permet l'augmentation d'un facteur 1.5 à 2 de la résistance à la compression. Cependant, l'augmentation de la concentration de TILLMAN, dans la gamme d'utilisation, ne

permet pas une augmentation très marquée de la résistance. Par soucis d'économie, on utilisera donc 1.8% de TILLMANN.

On remarque par ailleurs une différence important des valeurs de résistance obtenues sur des cubes et des cylindres de formulation identiques. Par exemple C5 et Cy2 ont la même composition, mais les Rc à J+28 valent respectivement 5.4 et 3.2MPa. Cela s'explique certainement par l'élancement plus important des cylindres (cf. partie 2.3.2). La résistance mesurée sur les cubes est largement surestimée par rapport à la résistance intrinsèque.

Ces résultats doivent donc être utilisés uniquement pour comparer des éprouvettes de même format entre elles et non pour mesurer la résistance à la compression de bétons. Les cylindres 16/32 donnent des résultats plus proches de la réalité mais leur fabrication consommant davantage de matière première que celle des cubes, on retiendra pour les essais à venir la méthode suivie ici : on réalise dans un premier temps des éprouvettes cubiques, puis pour vérifier les résultats obtenus, quelques éprouvettes cylindriques.

3.2.2.2 Remarque sur la teneur en eau

La teneur en eau indiquée est la teneur en eau de gâchage, introduite au moment de la réalisation des éprouvettes. Il serait intéressant de comparer les éprouvettes en fonction de la teneur en eau au moment du test. En effet, il a été montré que les propriétés mécaniques du matériau terre dépendent fortement de la teneur en eau au moment du test en compression. La question est de savoir comment évaluer cette teneur en eau. J'ai essayé de mesurer la teneur en eau d'un fragment de l'éprouvette récupéré après le test en le passant à l'étuve à 105°C pendant plusieurs heures, mais j'ai obtenu des résultats très variables pour une même série d'éprouvettes. J'en ai déduit que la mesure manquait de précision. Les résultats obtenus à J+7 sont présentés ci-dessous. A J+28, les éprouvettes étaient quasiment sèches et la différence de masse avant et après passage à l'étuve était trop faible pour être mesurable.

Eprouvette	Teneur en eau à J+7 (%)
Cy1 - 1	6.0
Cy1 - 2	6.0
Cy2 - 1	8.6
Cy2 - 2	5.1
Cy3 - 1	5.6
Cy3 - 2	8.4

TABLEAU 8 - TENEUR EN EAU AU MOMENT DU TEST EN COMPRESSION

Les éprouvettes ont été systématiquement pesées au décoffrage et avant chaque essai, afin d'évaluer les pertes en eau. A J+7, j'ai mesuré en moyenne 0.1% de pertes, et à J+28 environ de 5 à 8%. Une fois encore ce moyen de mesure ne m'a pas semblé fiable, car j'obtenais un écart important entre les valeurs d'une même série. De plus, la pesée était effectuée sur deux balances différentes (balance de Caracol au décoffrage et balance de CRATerre au moment de l'essai), or je me suis rendu compte tardivement que les deux balances n'étaient pas calibrées de la même manière : j'ai remarqué une différence d'environ 1.4g pour une masse de 86g.

Il serait intéressant à l'avenir de trouver un moyen fiable d'évaluer la teneur en eau au moment du test en compression.

3.3 Coagulation des argiles : transfert MATEIS-Caracol

Ces essais ont été réalisés avec Mariette Moevus au laboratoire MATEIS (INSA) et à l'entreprise Caracol.

3.3.1 Matériel de laboratoire

Les mesures de rhéologie sont effectuées à l'aide des deux viscosimètres du laboratoire MATEIS :

- Haake VT 500/501
- Kinexus Malvern

Les deux systèmes sont à cylindres rotatifs. Le second, plus récent, dispose d'une plus large gamme de mesure et permet un maintien de la température à 25°C.

La rhéologie des mortiers, contrairement à celle des suspensions, ne peut être caractérisée par ces viscosimètres. On utilise pour cela une table à choc et un moule conique normalisé ($Ø_{min}$ 7cm, $Ø_{max}$ 10cm, hauteur 5cm). On remplit le moule avec le mortier, on l'arase, et on le démoule. On donne 15 coups à l'aide d'une manivelle et on mesure le diamètre de la galette avec un pied à coulisse. La différence entre le diamètre final et le diamètre initial correspond à l'étalement. Plus le mortier est fluide, plus l'étalement est grand. La table à choc est donc un moyen de comparer la viscosité plastique de différents mortiers, et de vérifier si les phénomènes observés sur des suspensions concordent avec les phénomènes observés sur des mortiers.

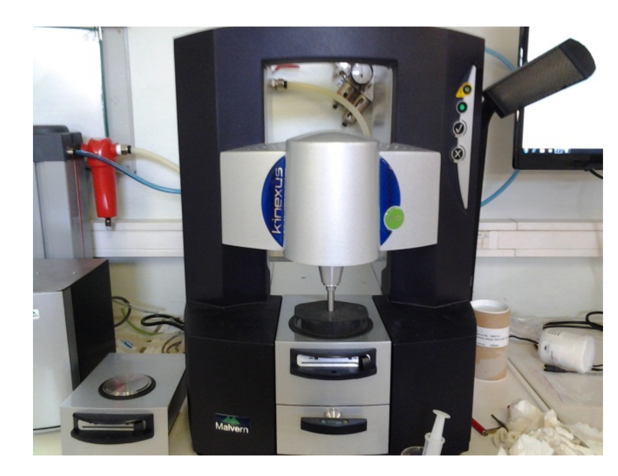




FIGURE 41 - MESURES DE RHEOLOGIE (A GAUCHE : VISCOSIMETRE KINEXUS, A DROITE : TABLE A CHOC)

L'agitation des suspensions est une étape indispensable afin d'éviter la décantation. On utilise un mélangeur Heidolph à pales téflon. Les suspensions sont maintenues sous agitation pendant 24h avant la mesure. Pour mélanger les mortiers on utilise un malaxeur planétaire Controls.

3.3.2 Effet du sel sur la rhéologie

On prépare des suspensions de terre de Brézins tamisée à 100µm. Le taux de matière sèche est fixé à 60%. Dans la première série de suspensions on introduit différentes proportions de NaCl. Les deux séries suivantes sont préalablement dispersées avec du Darvan 7 (nom commercial du polyméthacrylate de sodium, un dispersant électrostérique). Dans l'une on introduit différentes proportions de KCl, dans l'autre on introduit différentes proportions de NaCl. On effectue des mesures de rhéologie au viscosimètre. Pour chaque suspension on relève la valeur du seuil d'écoulement et de la viscosité apparente à $500s^{-1}$. On représente ces valeurs en fonction de la concentration en sel (pourcentage massique par rapport à la masse de terre dans la suspension). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous.

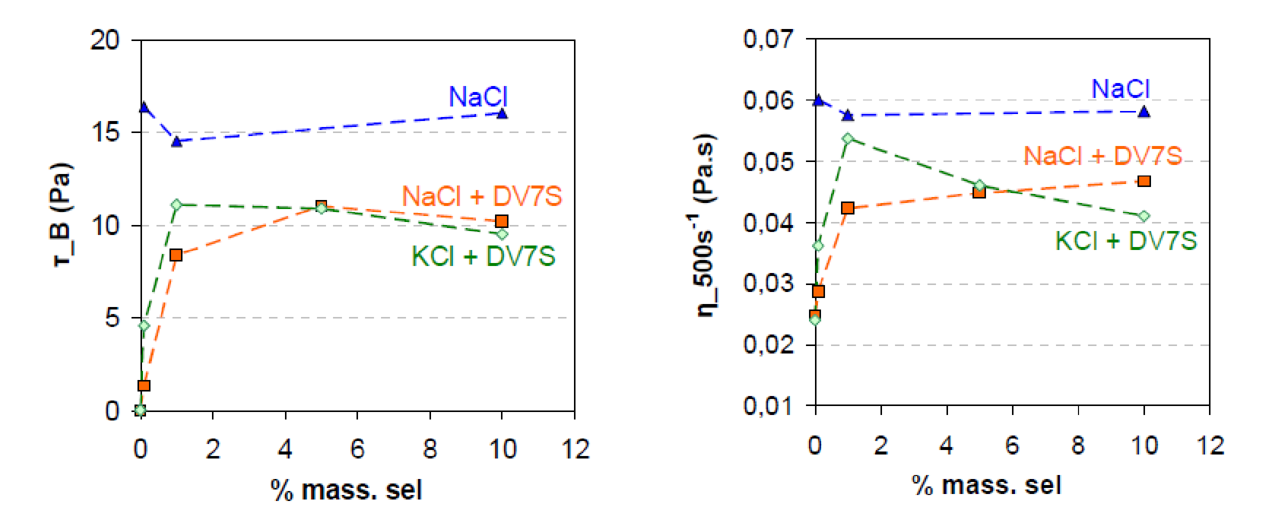


FIGURE 42 - EFFET DE L'AJOUT DE SEL SUR LA RHEOLOGIE D'UNE SUSPENSION DE TERRE DE BREZINS (A GAUCHE : SEUIL D'ECOULEMENT, A DROITE : VISCOSITE APPARENTE A 500S-1)

On remarque que l'ajout de sel se traduit par une augmentation de la viscosité uniquement si la suspension est préalablement dispersée. Dans le cas contraire, l'effet est peu marqué. L'ajout de 1% KCl permet d'atteindre un maximum de viscosité qui est légèrement supérieur au maximum atteint grâce au NaCl. Cela va à l'encontre des résultats attendus. On s'attendait à ce que KCl ait une efficacité plus important que NaCl. En effet, l'ion K^+, ion *brisant*, contrairement à l'ion Na^+ dit *structurant*, pénètre plus facilement dans la couche d'eau au voisinage de la surface des argiles de type 2 :1. KCl devrait donc être plus efficace que NaCl pour faire coaguler une suspension de terre de Brézins contenant des argiles de type 2 :1 comme l'illite. On remarque surtout que l'effet de NaCl est plus robuste, car moins dépendant de sa concentration.

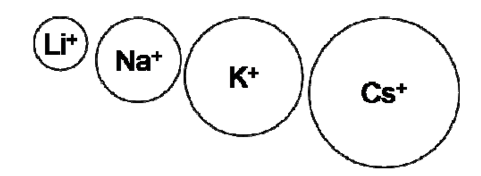


FIGURE 43 - PLUS UN CATION EST PETIT PLUS SON ENERGIE D'HYDRATATION EST FORTE ET PLUS IL EST STRUCTURANT, D'APRES [1].

On prépare ensuite un liant constitué d'une suspension de terre de Brézins tamisée à 100µm dans de l'eau distillée, à taux de matière sèche plus élevé que les précédentes (73%). On prépare à partir de ce liant un mortier en ajoutant du sable normalisé (sable siliceux 0-2mm EN 196-1) (70% sable - 30% liant). On effectue les mêmes mesures d'étalement sur le liant seul et sur le mortier. On ajoute successivement du DARVAN7 (0.5%), puis une quantité de KCl permettant d'atteindre un pourcentage massique de 1% puis 9%. Les résultats obtenus sont présentés sur le diagramme ci-dessous. Elles sont cohérentes avec les mesures rhéologiques précédentes : avec 1% KCl la fluidité su mortier et du liant est fortement diminuée ; si on rajoute encore du KCl, le mortier et le liant se fluidifient de nouveau.

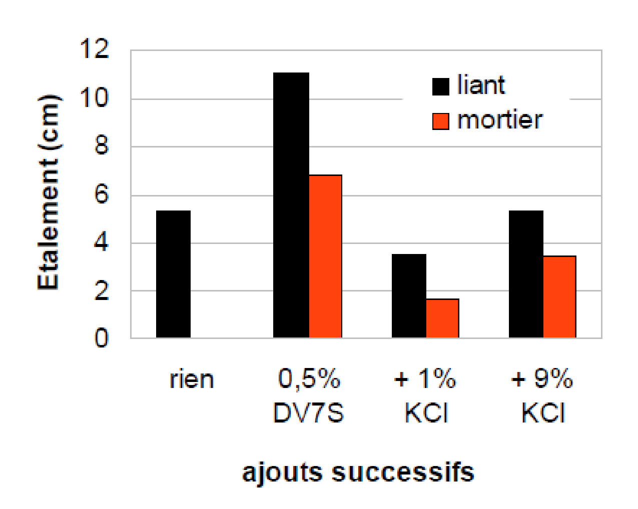


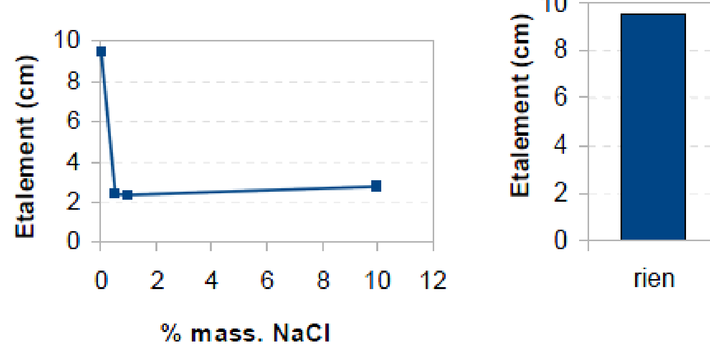
FIGURE 44 - EFFET DE L'AJOUT DE DISPERSANT ET DE KCL SUR LA VISCOSITE DU LIANT ET DU MORTIER.

Ces résultats confirment les phénomènes décrits par R.Anger dans sa thèse (cf partie 1.3.1.4) : le sel a une action gélifiante sur les suspensions d'argile, s'il est introduit dans certaines proportions. De plus, on a mis en évidence l'importance d'une dispersion préalable de la suspension, et on a mesuré l'effet de deux sels différents, NaCl et KCl, sur la viscosité.

On a montré que les mêmes effets sont observables sur les mortiers de terre, ce qui encourage à poursuivre les essais à une échelle plus proche de celle du chantier. On envisage d'utiliser des cristaux de sel plus gros, plus long à se dissoudre, afin de différer la coagulation dans le temps.

3.3.3 Coagulation différée par le temps de dissolution du gros sel

On prépare deux mortiers (70% terre de Brézins - 30% sable). Le premier sert de témoin. On mesure l'étalement sans dispersant, puis avec dispersant, puis avec du NaCl fin (0.5%, 1% et 10%). Le second sert à tester l'efficacité du gros sel (NaCl >1.6mm). L'étalement est mesuré sans ajout, puis avec dispersant, puis avec 1% de gros sel, immédiatement après homogénéisation du mortier. La mesure est faite immédiatement après l'ajout de gros sel, puis après 15 min de repos dans le moule, puis après un dernier malaxage du mortier pour bien homogénéiser le mélange. Les résultats sont présentés ci-dessous. Les concentrations sont des pourcentages massiques de la masse de terre de Brézins.



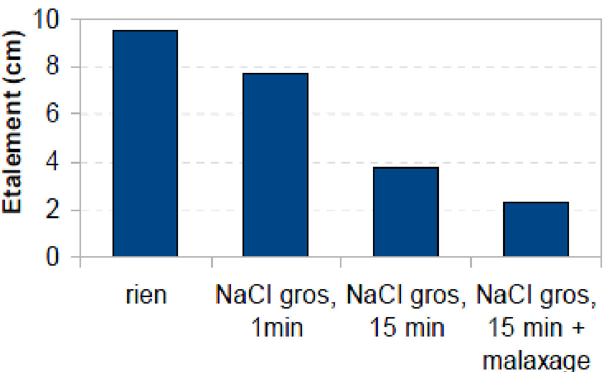


FIGURE 45 - EFFET DU SEL SUR LA VISCOSITE DE MORTIER (A GAUCHE : TEMOIN, NACL FIN, A DROITE : NACL GROS).

Les résultats obtenus pour le mortier témoin s'apparentent aux résultats obtenus précédemment avec KCl. Une faible quantité de NaCl (0.5%) suffit à faire augmenter de manière significative la viscosité, qui diminue légèrement lorsqu'on ajoute davantage de sel.

Les résultats obtenus pour le second mortier montrent que l'ajout de gros sel entraîne une diminution progressive de la viscosité du mortier : l'étalement passe de 9,5 à 7,7cm immédiatement après l'ajout de gros sel dans le mortier, puis à 3,7cm après 15 min de repos. Après une dernière homogénéisation du mortier dans le malaxeur, on obtient le même étalement que celui obtenu avec 1% de sel fin pour le mortier témoin : 2,3cm.

3.3.4 Action combinée du gros sel et des fibres végétales

Ayant obtenu des résultats encourageants en laboratoire, nous décidons d'effectuer des essais complémentaires à Caracol. Nous voulons tester l'action combinée du gros sel et des fibres végétales (chènevotte). Le gros sel permet une coagulation différé des argiles et les fibres végétales permettent d'absorber l'eau contenue dans le liant et assure en plus un maintien mécanique. Les fibres utilisées sont de la chènevotte qui constitue la partie basse de la plante de chanvre, en quelque sorte son bois. C'est la partie utilisée dans le béton de chanvre. Elle est connue pour son fort pouvoir absorbant (198% au sens de la norme NFV 19 002).

Le matériel utilisé pour ces essais est celui de Caracol (cf. partie 2.3). Les mesures d'étalement sont effectuées en appliquant 5 chutes à la table à choc.

On prépare un premier mortier de terre de Brézins >10mm et de sable de carrière roulé lavé 0-11mm en proportion 70% graviers - 30% terre. On introduit un superplastifiant (TILLMANN) pour atteindre une teneur 0.8% (pourcentage massique des fines (45% de la terre de Brézins)). Le mortier est malaxé mécaniquement.

Dans la première moitié on étudie l'effet du gros sel (NaCl>2mm). On réalise une première mesure d'étalement témoin puis on ajoute 1% de NaCl (pourcentage massique des fines) à t=0. On homogénéise le mélange à la truelle (pas de malaxage) et on effectue des mesures d'étalement à t=2min, t=10min et t=20min. Les résultats sont présentés sur le diagramme ci-dessous.

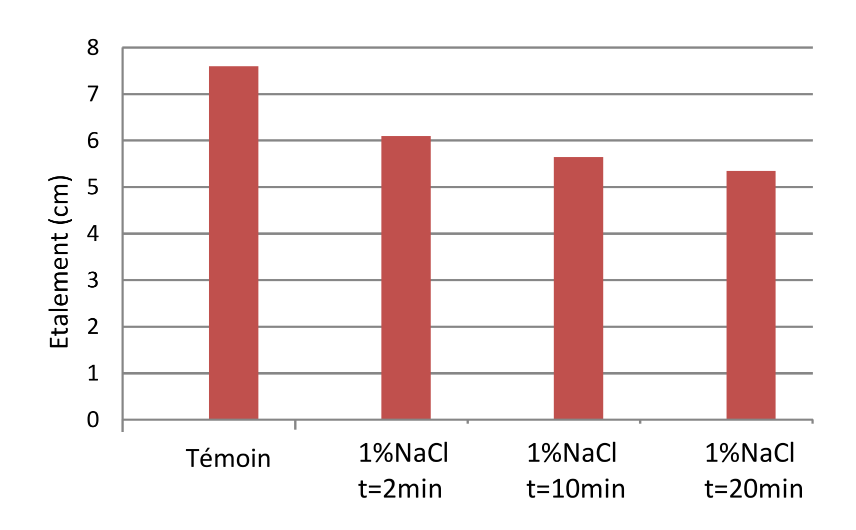


FIGURE 46 - EFFET DE L'AJOUT DE GROS SEL SUR LA VISCOSITE D'UN MORTIER DE TERRE DE BREZINS

On constate bien une augmentation de la viscosité du mortier dans le temps, comme cela avait été observé à MATEIS sur des mortiers de granulats plus fins. L'idée n'est pas de comparer les valeurs d'étalement, car cela n'aurait pas de sens, mais de s'assurer que le même phénomène est observable avant de continuer les essais en ajoutant des fibres.

On prépare ensuite un second mortier (proportions identiques mais 11% d'eau) que l'on sépare en deux parties égales.

Avec la première partie, on réalise une mesure d'étalement témoin, puis on introduit 10% de NaCl. On homogénéise manuellement le mélange. On effectue des mesures à 2, 10 et 20min (à t=0 : ajout du sel dans le mortier). On ajoute la même quantité de NaCl pour atteindre une teneur en NaCl de 20%. On mesure l'étalement à t=150min. Puis, à partir du même mortier, on ajoute de la chènevotte en l'intercalant entre des couches de mortier (3.3%pond. de chènevotte par rapport à la masse de mortier dans le cône). De cette manière l'absorption de l'eau par la chènevotte commence après la mise en forme et ne nuit pas à celle-ci. En condition de chantier, cela reviendrait à verser la chènevotte entre deux couches de béton d'argile au moment du coulage dans les coffrages.

Avec la deuxième partie du mortier on procède à un nouvel essai : on remplit le cône d'Abrams en intercalant les fibres et le gros sel. On ajoute au total 15% de NaCl et 6% de chènevotte. On mélange après la mise en forme dans le cône. Sur un chantier, cela équivaudrait à utiliser une aiguille vibrante après le coulage dans les coffrages.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous. On constate bien une gélification différée par l'action combinée du gros sel et de la chènevotte. Un ajout d'une faible quantité de chènevotte permet d'accélérer la gélification provoquée par le sel en pompant l'eau du liant. En effet, on obtenu un étalement de 1.7cm pour 15% de NaCl et 6% de chènevotte après 20min et un étalement de 2.5cm pour 20% de NaCl après 150min. Une homogénéisation après la mise en forme semble suffire, ce qui laisse envisager l'utlisation de l'aiguille vibrante en conditions de chantier.

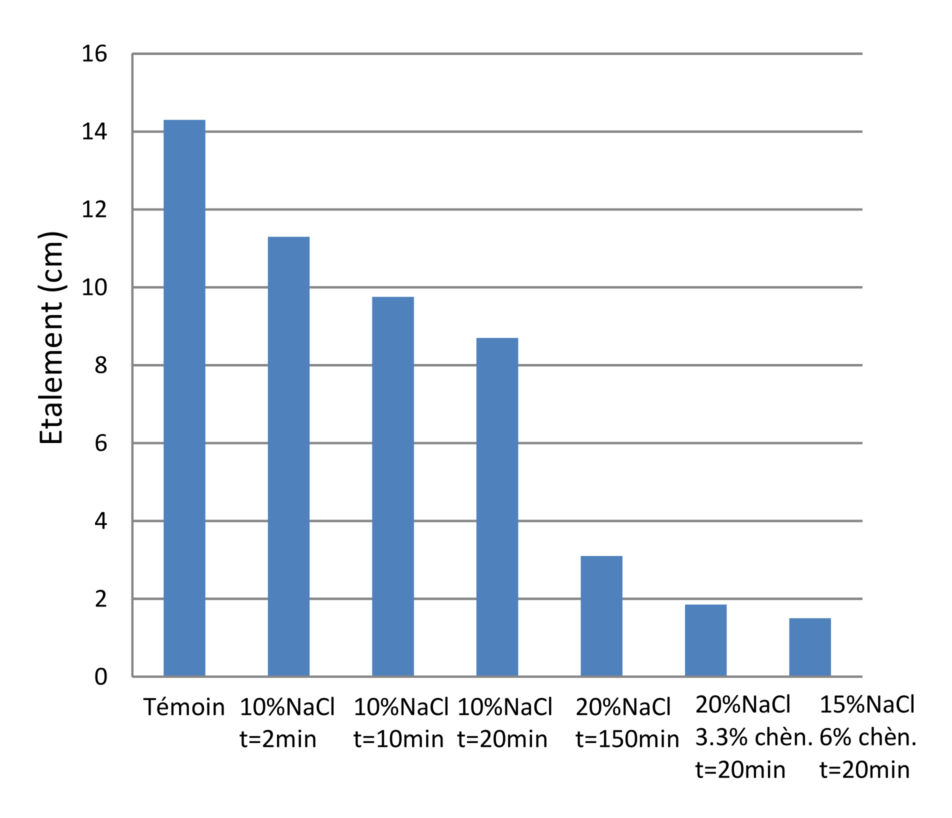


FIGURE 48 - EFFET DE L'AJOUT DE GROS SEL ET DE FIBRES SUR UN MORTIER DE TERRE DE BREZINS

Pour finir, nous étudions la faisabilité de l'ajout de gros sel et de fibres en réalisant des éprouvettes cubiques afin d'évaluer le temps nécessaire au décoffrage d'un béton sans liant hydraulique.

Nous avons réalisé un mortier similaire aux précédents (70% granulats – 30% terre) dispersé avec 0.8% de TILMANN. Nous avons réalisé trois séries de trois éprouvettes. Dans la première série nous n'avons rien introduit afin de garder un témoin. Dans la deuxième série nous avons introduit (en intercalant pendant la mise en forme) 5% de chènevotte, et dans la troisième 3.5% de chènevotte et 5% de sel.



FIGURE 49- PHOTO D'UNE EPROUVETTE CONTENANT DU SEL ET DES FIBRES

Les éprouvettes ont pu être démoulées au bout de 5 jours alors que les cubes témoin n'étaient pas encore démoulables. Cependant les éprouvettes, bien que démoulables, paraissaient très fragiles. Il semble que les fibres absorbent l'eau du liant, mais la retiennent, ralentissant finalement le séchage. En conclusion, le gain de cohésion apporté par le sel et les fibres n'est pas suffisant pour qu'un béton d'argile réalisé avec cette technique soit décoffrable après quelques jours.

4 Travaux de formulation sur le béton d'argile à partir de FAC

Dans le cadre d'un chantier qui sera réalisé par Caracol en 2013, un nouveau type de béton d'argile doit être formulé. Ce projet est l'occasion de réaliser un chantier « pilote » dans le cadre du projet BAE. En effet, le chantier sera localisé à Saint-Omer dans le Pas de Calais, à 50km des carrières du Boulonnais. L'idée est donc d'utiliser les granulats de la carrière afin de réaliser un béton d'argile à partir de matériaux locaux et de valoriser les fines argilo-calcaires (FAC), comme le prévoit le projet BAE.

4.1 Intérêt de la valorisation des FAC

Les carrières du Boulonnais exploitent sur le site de Ferques un important gisement calcaire. Le lavage des pierres avant commercialisation engendre une production importante de boues qui, une fois séchées, se présentent sous la forme d'une poudre de fines argilo calcaires (FAC). Comme l'indique le diagramme ci-dessous, les FAC de type AC0100, qui sont celles que nous utiliserons, sont constituées de calcaire et d'argile (majoritairement illite et kaolinite).

Les FAC ont longtemps été considérées comme un déchet de production. Pourtant elles peuvent, sous certaines conditions, se substituer aux liants hydrauliques, permettant ainsi de réduire les émissions de gaz à effet de serre liés à leur cuisson à haute température. Depuis 2009, un large projet de valorisation des FAC comme constituants des matériaux de construction est a été mis en place au sein des carrières du Boulonnais, afin de valoriser 116000 tonnes de boues. C'est dans cette logique que l'on souhaite aussi valoriser les FAC dans le cadre du projet BAE.

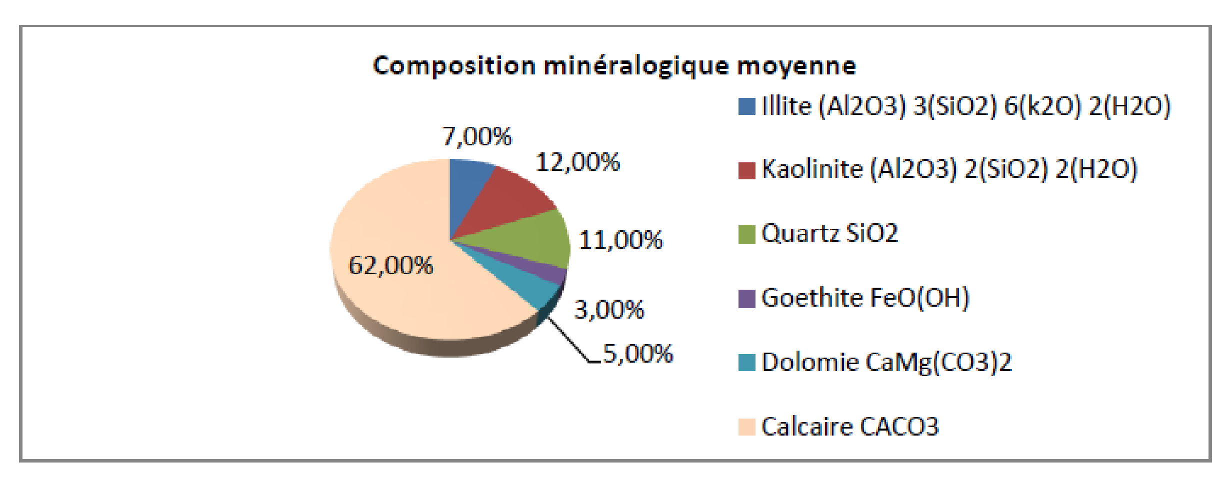


FIGURE 50 - COMPOSITION MINERALOGIQUE DES FAC AC0100

4.2 Cahier des charges

La Maison des Marais est un musée actuellement en construction à St Omer dans le Pas-de-Calais. Caracol interviendra pour la réalisation d'une partie de la salle principale d'exposition. Il s'agit de réaliser des modules d'exposition qui contiendront des aquariums, des maquettes, des écrans, etc. Une vue de la scénographie est présentée ci-dessous. Les modules seront réalisés en béton d'argile qui sera coulé dans des coffrages réalisés sur mesure pour ce chantier. La surface des blocs sera travaillée afin d'obtenir un effet de strate, comme présenté sur le schéma ci-dessous.



FIGURE 51 - PERSPECTIVE DU HALL D'EXPOSITION DE LA MAISON DES MARAIS DE ST OMER

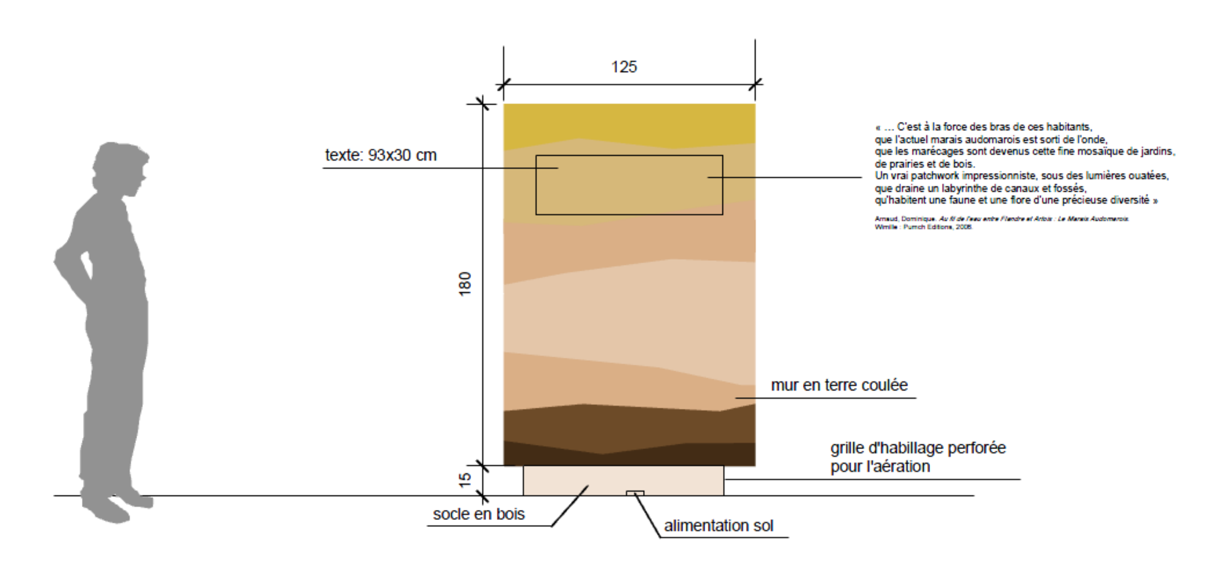


FIGURE 52 - VUE SCHEMATIQUE D'UN MODULE

Le cahier des charges pour le béton d'argile à formuler est le suivant :

1) **Propriétés rhéologiques** : on souhaite une plasticité permettant une mise en œuvre en centrale à béton puis camion toupie, à partir de matériaux fournis par la carrière du Boulonnais (deux types de graviers, deux types de sables, des FAC AC0100, du ciment Portland N52 et deux types de dispersant), sachant qu'on souhaite valoriser au maximum les FAC.
2) **Propriétés mécaniques** : les modules réalisés seront non-porteurs. Une Rc=1.5MPa est donc amplement suffisante. Cependant, dans l'idée où la formulation peut être utilisée par la suite dans d'autres projets, il peut être intéressant d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. Le matériau doit de plus présenter une bonne qualité de surface (dans l'idée ou le musée est amené à recevoir du public, les modules doivent être « durables », c'est-à-dire que le matériau ne doit présenter une surface robuste, notamment au niveau des arrêtes.
3) **Propriétés esthétiques** : les modules commandés comportent plusieurs strates présentant des teintes différentes. Il faut trouver un moyen simple et efficace de réaliser des nuances.

4.3 Réalisation d'un prototype

A l'occasion du festival Grains d'Isère, un premier prototype a été réalisé, correspondant au schéma de la figure 39. Des photos du module réalisé sont présentées ci-dessous.



FIGURE 53 - PHOTOS DU PROTOTYPE REALISE A GRAINS D'ISERE

Le prototype a été réalisé dans des conditions qui diffèrent de celles décrites dans le cahier des charges. Tout d'abord, afin de pouvoir acheminer facilement le prototype jusqu'à St Omer, on a réalisé un mur creux à l'aide d'un coffrage perdu. Il s'agit d'un coffrage intérieur souple afin de pouvoir absorber le retrait, réalisé à partir de bois, de géotextile et de canisse. Le mur paraît plein mais ne mesure en réalité que 15cm « d'épaisseur ». Il pèse ainsi 2.5 tonnes, au lieu de 5 tonnes s'il avait été plein.

De plus, n'ayant pas terminé les essais de formulation, on a réalisé le béton selon une formulation provisoire (cf. partie 4.4.3). Pour des raisons pratiques les granulats utilisés n'étaient pas ceux des

carrières du Boulonnais. En effet, une quantité limitée de granulats nous a été livrée pour réaliser des essais à petite échelle en laboratoire mais pas pour réaliser ce prototype. En remplacement, nous avons utilisé des graviers roulé lavés 4-11.2mm et du sable 0-4mm extraits localement (carrière Gachet, site d'Artas). La mise en œuvre s'est faite de manière classique (mélange à la bétonnière et remplissage manuel des coffrages, puis aiguille vibrante). Cette mise en œuvre pouvant se faire dans un état plastique, nous n'avions pas de contraintes importantes de fluidité. La formulation utilisée est indiquée dans le tableau ci-dessous.

Constituants	Pourcentage (%pond. tot. sec)
FAC AC0100	16.2
Graviers 4-11.2mm	48.4
Sable 0-4mm	32.4
Ciment	3
Dispersant	0.28 (1.45% des fines)
Eau	10.5

FIGURE 54 - FORMULATION DU MELANGE REALISE

Enfin, le prototype diffère du cahier des charges car un grand nombre de strates a volontairement été réalisé afin de réaliser un nuancier des différentes teintes possibles. Deux pigments ont été utilisés : de la terre de chypre (noire) ou *terre d'ombre*, en bas du mur, de l'oxyde de chrome (vert) en haut du mur, et de la terre de Royans (rouge) à certains endroits. Les autres variations sont obtenues en travaillant la surface : brossage, huilage, etc.

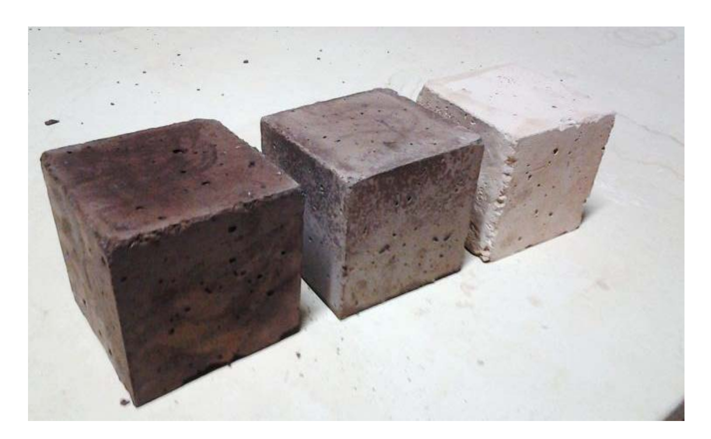


FIGURE 55 - TESTS PRELIMINAIRES DE PIGMENTATION (TERRE D'OMBRE : 2.5%, 0.1% ET 0%)

Globalement, le mur réalisé est réussi. Le mélange s'est bien mis en place dans les coffrages à l'aide de l'aiguille vibrante et le décoffrage a pu se faire en l'espace d'une demi-journée et sans arrachement. Au séchage, le béton a cependant montré quelques fissurations au niveau des arrêtes et du cadre (emplacement vide laissé pour un écran). Mais dans l'ensemble, le bloc est robuste car ce ne sont pas des fissurations structurelles. On aura moins de risque de fissuration sur les modules réalisés sur place qui ne seront pas creux.

4.4 Formulation

4.4.1 Formulation de base et constituants

Les granulats à disposition pour la formulation sont :

- Des FAC AC0100 tamisées à 100µm
- Des gravillons calcaires 4-20mm
- Des gravillons calcaires 4-12mm
- Du sable marin 0-4mm
- Du sable calcaire

On dispose de plus de ciment N52 et de deux dispersants de la marque SIKA : techno 7 et tempo 11. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Non commercial	Sika Viscocrete Techno7	Sika Viscocrete Tempo 11
Application	Plastifiant/réducteur d'eau pour des bétons plastiques à fluides	Superplastifiant / haut réducteur d'eau pour bétons plastiques à autoplaçants
Composition	Polycarboxylates modifiés	Copolymère acrylique
Aspect	Liquide brun foncé	Liquide brun clair
Dosage	0,3 à 1% du liant	0,3 à 3% du liant ; plage d'utilisation usuelle : 0,3 à 1,4%
Diminution de la viscosité	Facteur 5	Facteur 5
Augmentation de la résistance mécanique initiale	Facteur 2	Facteur 3
Diminution de la demande en eau	Facteur 3	Facteur 5

TABLEAU 9 - CARACTERISTIQUES DE DEUX DISPERSANTS DE LA MARQUE SIKA, D'APRES LEURS FICHES TECHNIQUES.

La formulation de base proposée par Marta Medala, ingénieure de recherche aux carrières du Boulonnais, sera le point de départ des travaux de formulations. Elle correspond à la formulation d'un béton conventionnel, en remplaçant une partie du ciment par des FAC. Elle est détaillée ci-dessous :

Constituant	Masse (kg)	Pourcentage pond. (%)
gravillon 4/20	990	46
sable Marin	435	20
sable Calcaire	435	20
fines (=AC0100+ciment)	305	14
eau (à ajuster)	180	8.3

TABLEAU 10 -FORMULATION DE BASE DES CARRIERES DU BOULONNAIS

Un dispersant a été choisi en effectuant des tests simples : on a effectué des tests d'étalement avec différents dosages de dispersants et on a réalisé des petites éprouvettes pour observer le temps de séchage. Le Tempo 11 s'est révélé beaucoup plus efficace que le Techno 7, comme le prévoyaient les informations techniques.

4.4.2 Mise au point d'une formulation provisoire pour le prototype

Pour des raisons d'organisation, une formulation a dû être mise au point rapidement pour réaliser le prototype lors du festival Grains d'Isère. Nous avons dans un premier temps testé la formulation de base, avec d'avantage de fines et d'eau. En fixant à 3% la teneur en ciment, nous n'aurions eu plus que 11% de fines. Nous avons donc choisi d'augmenter la quantité de FAC à 14% afin de les valoriser davantage. Nous avons remplacé les gravillons 4/20mm par des gravillons 4/12mm pour se placer dans les critères de réalisation d'éprouvettes de taille 10cm. Nous avons testé différentes concentrations de dispersant Tempo 11 afin de mesurer son effet sur les propriétés mécaniques. Le protocole de test est similaire à celui décrit dans la partie 3 : on réalise des séries de 6 éprouvettes, dont trois sont testées à J+7 et éventuellement trois à J+28. La résistance à la rupture (Rc) est la moyenne des résultats obtenus sur les trois éprouvettes.

La formulation testée est la suivante :

Constituant	Pourcentage pond. (%)
FAC	14
Sable M	19
sable C	19
Gravillon 4/12	45
Ciment	3
Eau	9.3
Tempo 11	variable

TABLEAU 11 – FORMULATION POUR C0, C1 ET C2

On obtient les résultats suivants :

Série	Tempo 11 (%pond. du liant)	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)	Rc à J+42 (MPa)
C0	0	1.9	-	-
C1	0.84	1.8	-	-
C2	2.34	-	6.2	7.4

TABLEAU 12 - RESULTATS DES TESTS EN COMPRESSION DES SERIES C0, C1 ET C2

On observe une augmentation importante des propriétés mécaniques grâce à l'ajout de Tempo 11, même s'il ne s'agit pas du facteur 5 annoncé sur la fiche technique pour un béton conventionnel. La série C2 a une consistance vibrable avec seulement 9,3% d'eau. Cette plasticité convient pour la mise en œuvre souhaitée. Mais par soucis d'économie, on pourrait choisir une concentration inférieure à 2,34% car on devrait pouvoir augmenter la teneur en eau jusqu'à 10,5% sans engendrer de fissurations.

On compare ensuite les propriétés mécaniques de la série C2 avec une formulation plus simple (C3) dans laquelle l'ensemble des granulats est remplacé par un mélange à béton dit *paveur* (granulats roulés-lavés de taille 0-11mm). La teneur en eau, en dispersant et en ciment reste inchangée. On obtient les résultats présentés sur le tableau ci-dessous.

Série	Granulats	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)
C2	Carrières du Boulonnais	6.2	7.4
C3	Paveur	1.6	4.0

TABLEAU 13 - RESULTATS DES TESTS EN COMPRESSION POUR LES SERIES C2 ET C3

Les propriétés mécaniques de C3 sont plus faibles en raison de la compacité moins importante qu'offre le mélange granulométrique avec le paveur. Cependant, la résistance, supérieure à 1,5MPa, sera suffisante pour réaliser le prototype.

Finalement, on évalue l'effet de l'ajout de davantage de FAC sur les propriétés mécaniques. On réalise trois séries d'éprouvettes avec 13,8, 16,2 et 19,4% de FAC. Le mélange est fait avec du paveur. La teneur en ciment est toujours de 3% et la quantité de dispersant introduite est la même pour chaque formulation, mais la concentration par rapport au liant (FAC + ciment) diffère.

Série	FAC (% pond. mélange sec)	Eau (%pond. tot. sec)	Tempo 11 (%pond. liant)	Rc à J+7 (MPa)	Rc à J+28 (MPa)
C4	13,8	10,5	1,56	1,3	2,7
C5	16,2	10,5	1,37	1,4	3,2
C6	19,4	11,8	1,17	1,1	1,6

TABLEAU 14 - RESULTATS DES TESTS EN COMPRESSION POUR C4, C5 ET C6

En raison de la teneur en eau qui diffère la série C6 ne peut, en toute rigueur, être comparée aux deux autres. Mais entre C4 et C5, on voit que l'ajout de FAC est bénéfique sur les propriétés mécaniques.

La formulation provisoire pour la réalisation du prototype est donc C5, en remplaçant paveur 0-11,2mm par un mélange de 60% de sable 0-4mm et de 40% de gravillons 4-11,2mm. Ces proportions ont été déterminées pour s'approcher au maximum de la granulométrie du paveur, comme le montre le graphique ci-dessous.

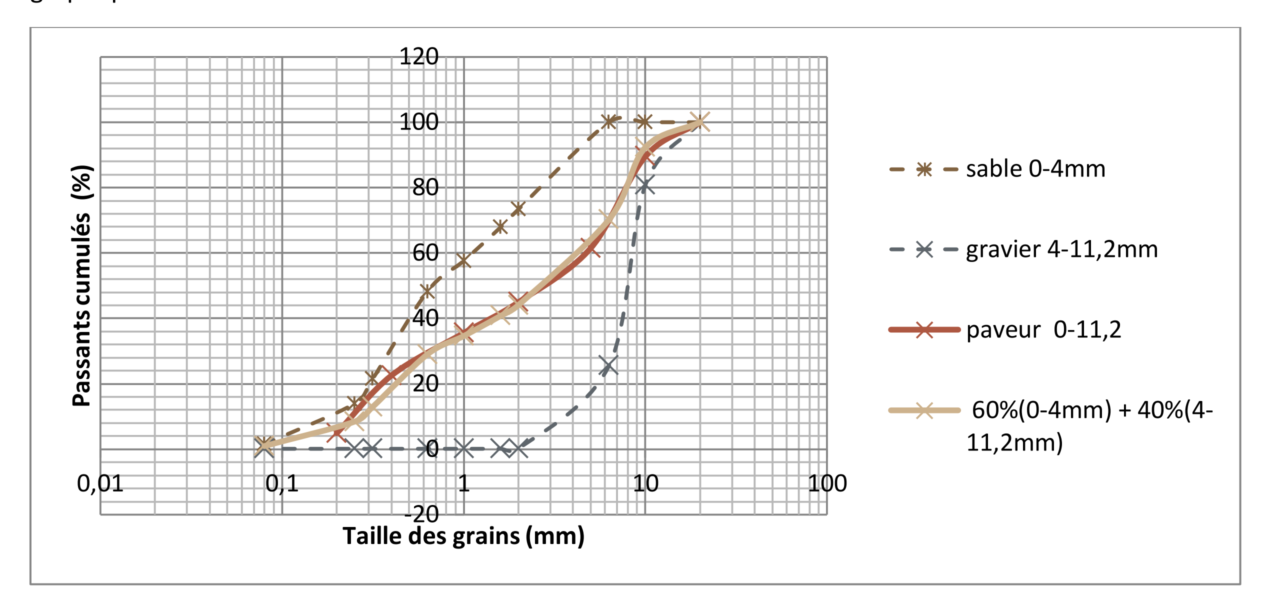


FIGURE 56 - GRANULOMETRIE DES SABLES, GRAVIERS ET MELANGES UTILISES.

4.4.3 Ouvrabilité, compacité et pompabilité

Comme expliqué précédemment le mélange des constituants se fera en centrale à béton. On mélange d'abord à sec les granulats et le liant (ciment et FAC), ensuite de l'eau et le dispersant sont ajoutés. Le mélange est ensuite transféré dans un camion toupie qui se déplace jusqu'au lieu du chantier. Sur place, le mélange est transféré du camion toupie aux coffrages par grâce à une pompe. Il est éventuellement vibré à l'aide d'une aiguille vibrante. Les différentes étapes de la mise en œuvre sont représentées sur les photos ci-dessous.

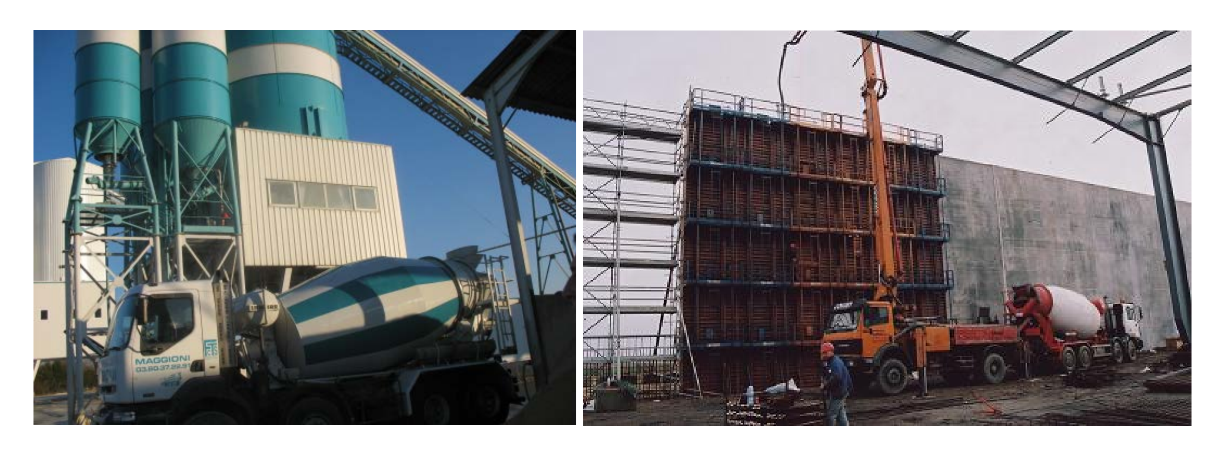


FIGURE 57 - PHOTOS D'UNE CENTRALE A BETON ET D'UN CAMION TOUPIE (A GAUCHE) ET D'UN BETONNAGE PAR POMPAGE (A DROITE)

Afin d'être mis en œuvre de cette manière le béton frais doit être suffisamment fluide. La fluidité est préalablement évaluée à l'aide d'un cône d'Abrams normalisé (ϕmax=200mm, ϕmin=100mm, h=150mm). On considère que pour un béton autoplaçant on doit avoir une galette de 65 à 70cm de diamètre, soit un étalement de 45 à 50cm.

Le béton doit de plus présenter une granulométrie qui minimise le phénomène de ségrégation (par gravité les granulats les plus gros se concentrent au fond du coffrage et le béton perd son homogénéité, entraînant une perte de propriétés mécaniques). Lors du pompage, la compacité du mélange est plus faible au niveau des parois [11]. La fraction granulaire de taille la plus grande est la plus affectée par ce phénomène. Pour ces deux raisons, il est important de veiller à ce que la fraction granulaire de diamètre maximum ne soit pas majoritaire.

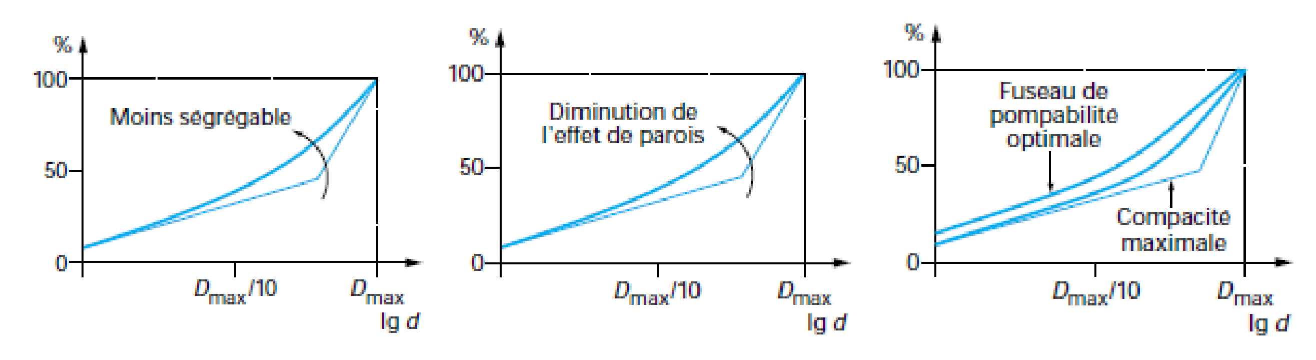


FIGURE 58 - REGLES A RESPECTER CONCERNANT LA COMPACITE ET LA GRANULARITE DU SQUELETTE (D'APRES [11])

Pour atteindre la compacité maximum, un mélange de granulats doit avoir une granulométrie la plus proche possible du modèle d'Andreasen [12]. Il s'agit d'un modèle mathématique d'empilement de sphères selon lequel :

$$CPFT(\%) = 100 \times (D/D_{max})^q$$

Où CPFT désigne le pourcentage des passants cumulés (*the cumulative percent finer than*) et q le module de distribution. On considère que la compacité est maximale pour un module de distribution compris entre 0,2 et 0,5, avec un optimum autour de 0,33 ou 0,37. A mesure que le module de distribution diminue, on a un empilement de plus en plus espacé contenant de plus en plus de fines. Entre q=0,2 et q=0,5 on a des empilements très différents, on peut passer de 10% à 35% de fines <100µm.

Le modèle d'Andreasen pour D_{max} = 11.5mm et différentes valeurs de q est représenté ci-dessous :

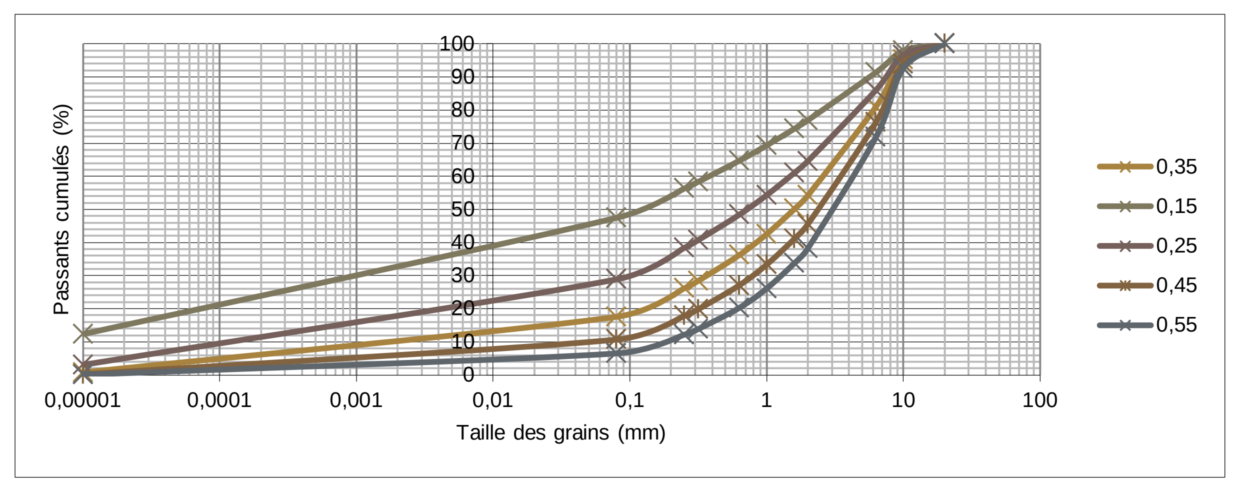


FIGURE 59 - MODELE D'ANDREASEN

Le modèle de Dreux Gorisse, mis au point pour la formulation des bétons au début du siècle, et encore utilisée aujourd'hui se base sur le modèle mathématique d'Andreasen et sur des observations empiriques.

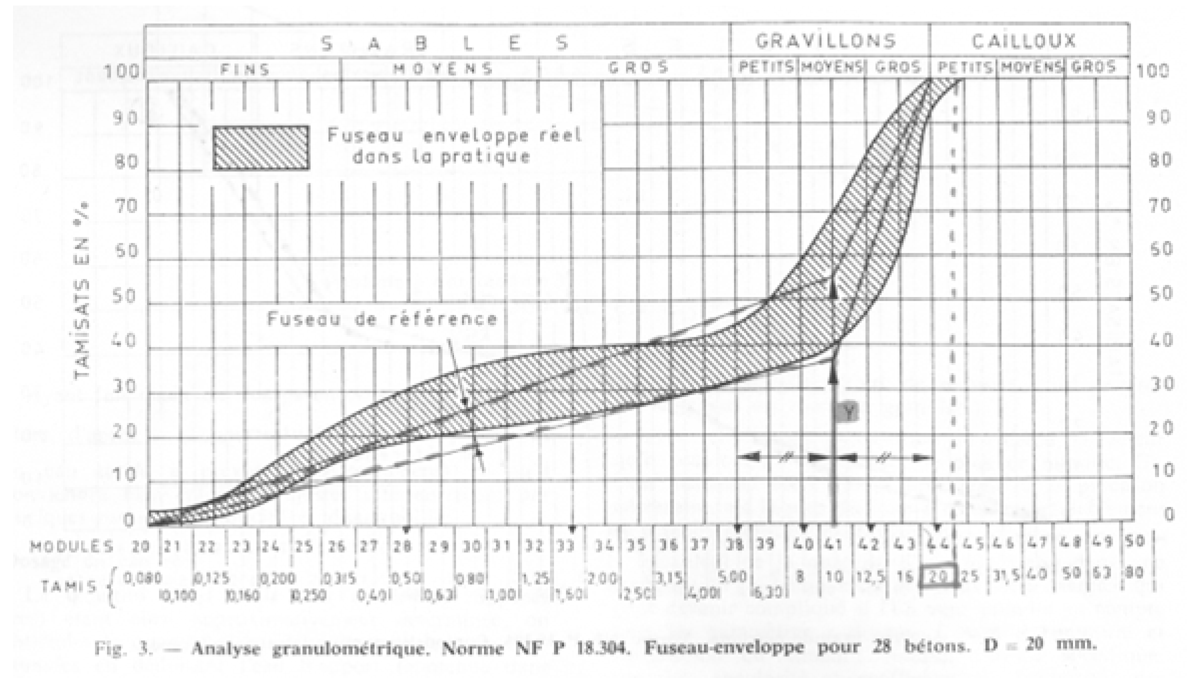


FIGURE 60 - MODELE DE DREUX GORISSE (D<20MM) POUR LA FORMULATION DES BETONS

4.4.4 Mise au point d'une formulation pour le chantier

Ne disposant pas d'un cône d'Abrams normalisé, nous avons fixé notre propre cible d'étalement, selon ce qui nous semblait correspondre à la fluidité adaptée. On considère qu'un étalement de 10 à 12 cm est nécessaire (étalement à 10 coups sur la table à choc).

Dans un premier temps, on teste la formulation du prototype avec davantage de dispersant et d'eau afin d'atteindre l'étalement souhaité (série C7). On teste ensuite deux formulations (séries C8 et C9) élaborées selon le modèle d'Andreasen, avec deux modules de distribution (q) différents. Elles ont donc a priori une bonne compacité et présentent l'avantage, comparé à la formulation du prototype, d'avoir une

proportion plus faible de gravillon. Comme dit précédemment, la fraction granulaire de plus grande taille ne doit pas être majoritaire afin de limiter le phénomène de ségrégation.

Constituants	C7 « prototype »	C8 « Andreasen 0,35 »	C9 « Andreasen 0,25 »
FAC(AC0100) (%pond. mélange sec)	16	14	16
Gravillon 4-12mm (%pond. mélange sec)	43	25	16
Sable M 0-4mm (%pond. mélange sec)	19	5	12
Sable C 0-4mm (%pond. mélange sec)	19	53	53
Ciment N52 (%pond. mélange sec)	3	3	3
Tempo 11 (%pond. liant)	3	3	3
Eau (%pond. mélange sec)	11	12	12

FIGURE 61 - FORMULATIONS DES SERIES C7, C8 ET C9

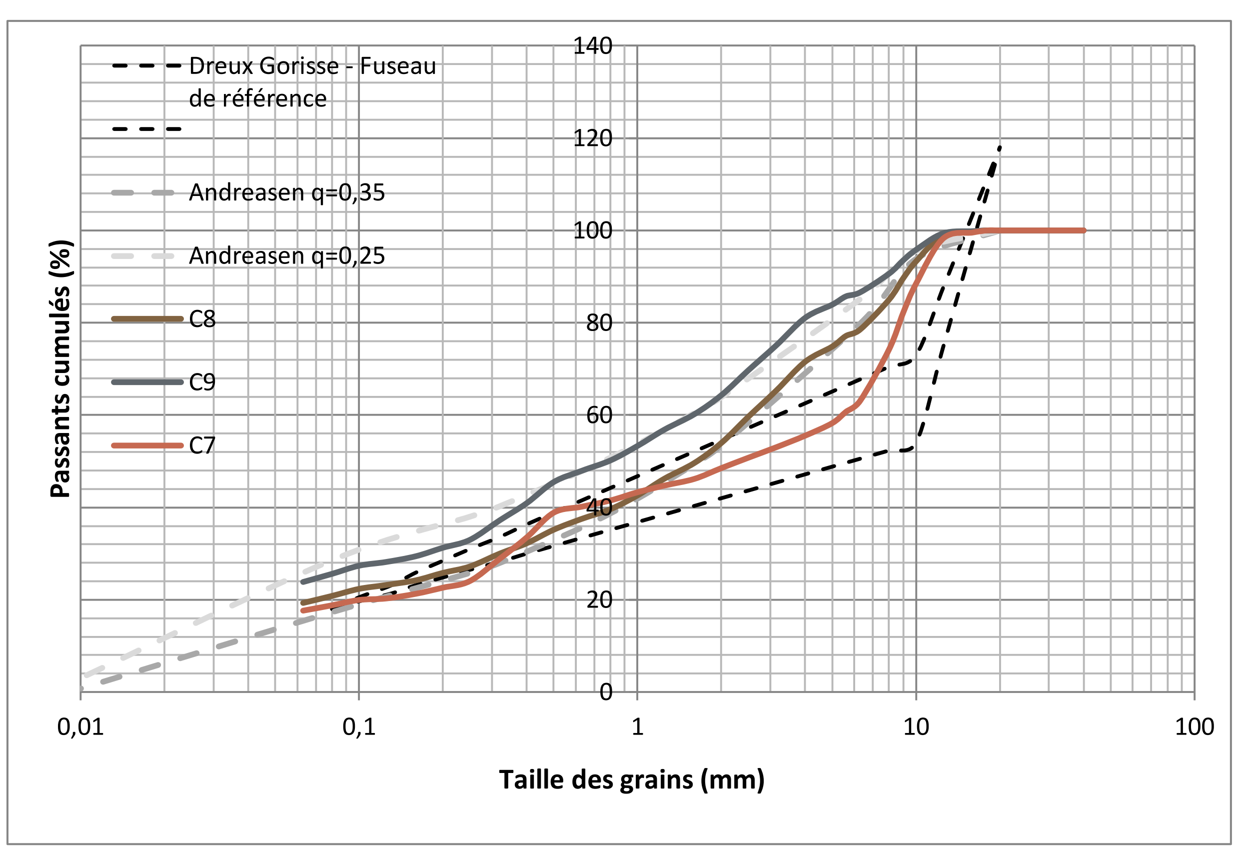


FIGURE 62 - COURBES GRANULOMETRIQUES DE C7, C8 ET C9 ET COURBES MODELES

Les courbes granulométriques des différentes formulations sont représentées graphiquement. Il suffit d'additionner les granulométries de chaque constituant en les pondérant selon la proportion dans laquelle ils sont introduits dans le mélange. De cette manière, on cherche par approximation la formulation dont la granulométrie se rapproche le plus d'une granulométrie modèle.

Les résultats des tests en compression pour chaque série sont présentés dans le tableau ci-dessous. Pour chaque formulation l'étalement est précisé. Les variations de viscosité en fonction de l'ajout d'eau et de dispersant sont très sensibles et pour cette raison il est difficile de rester dans la gamme 10/12cm.

	Etalement (cm)	Rc J+7
C7 « prototype »	13,2	1,57
C8 « Andreasen 0,35 »	10,2	1,25
C9 « Andreasen 0,25 »	9	1,43

TABLEAU 15 - RESULTATS DES TESTS EN COMPRESSION DE C7, C8 ET C9

Les résistances en compression obtenues sont faibles par rapport à ce qui a été observé précédemment, mais pourraient être suffisante pour l'application souhaitée. Cependant, les blocs ont été endommagés au décoffrage et semblent très friables. Ceci est sûrement dû à la quantité trop importante de FAC et d'eau.

En réalité, c'est surtout la quantité d'eau par rapport à la quantité de FAC qui semble être déterminante. On nomme cette teneur en eau : Wfac. Si on trace Rc en fonction de Wfac pour toutes les séries réalisées on obtient le graphique ci-dessous :

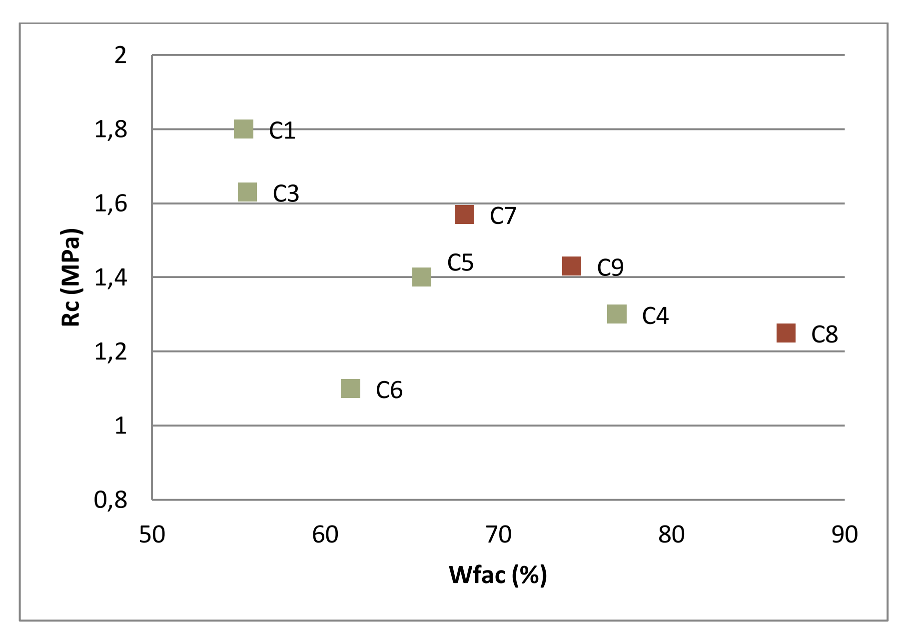


FIGURE 63 - REPRESENTATION GRAPHIQUE DE RC EN FONCTION DE WFAC. LES EPROUVETTES FISSUREES SONT REPRESENTES EN ROUGE

Mis à part le point correspondant à la série C6, on voit clairement apparaître une courbe de tendance linéaire décroissante. Les propriétés mécaniques diminuent en fonction de la quantité d'eau introduite par rapport à la quantité de FAC. Cependant, l'apparition de fissure ne semble pas être directement dépendante de cette quantité d'eau.

On teste donc la formulation « prototype » en diminuant la quantité de FAC et d'eau. De plus, on teste une nouvelle formulation contenant une quantité intermédiaire de gravillons entre la formulation « prototype » et la formulation « Andreasen 0,35 », permettant de diminuer la quantité d'eau de gâchage.

	C10 « prototype »	C11« prototype »	C12 « nouvelle »	C13 « nouvelle »
FAC(AC0100) (%pond. mélange sec)	11	14	11	14
Gravillon 4-12mm (%pond. mélange sec)	46	44	34	33
Sable M 0-4mm (%pond. mélange sec)	20	19	17	17
Sable C 0-4mm (%pond. mélange sec)	20	19	34	33
Ciment N52 (%pond. mélange sec)	3	3	3	3
Tempo 11 (%pond. liant)	3	3	3	3
Eau (%pond. mélange sec)	10	11	10	11
Wfac (%)	92,78	79,38	92,78	79,38

FIGURE 64 - FORMULATIONS DES SERIES C10, C11, C12, C13

L'étalement mesuré pour chaque série est indiqué ci-dessous.

Série	Etalement (cm)
C10	10,15
C11	11,35
C12	10,15
C13	9

FIGURE 65 - VALEUR DE L'ETALEMENT POUR CHAQUE SERIE

On atteint donc la fluidité souhaitée avec une teneur en eau plus faible que pour les séries précédentes. Au décoffrage on n'a aucun arrachement mais les blocs sont fissurés.



FIGURE 66 - PHOTO D'UNE DES EPROUVETTES : MICROFISSURES LOCALISEES EN HAUT

Il semble y avoir ce qu'on appelle une remontée de la laitance : le liant remonte à la surface pendant la prise et forme une couche de faible résistance à la surface du béton. S'il s'agit d'un simple réseau de microfissures non structurelles, il pourra être gommé par un traitement de surface (passage d'une éponge humide). Il serait cependant préférable de ne pas avoir de fissures.

La formulation C12 est testée de nouveau avec 11% d'eau et 2.25% de dispersant. On obtient un mélange beaucoup moins fluide, avec un étalement de 4.3cm. Après décoffrage, les éprouvettes ne présentent pas de fissuration. Le problème semble donc être lié à plasticité du mélange : plus le mélange est fluide, plus

les éprouvettes fissurent en haut. Il faudrait dans un premier temps vérifier que l'on se situe dans la bonne gamme de plasticité : la cible que nous nous sommes fixée correspond-elle à un béton autoplaçant ? Pour le savoir, il faudrait donc tester une formulation aux carrières du Boulonnais afin d'en évaluer la plasticité.

Ces essais ne pourront pas être réalisés immédiatement par les carrières du Boulonnais, et mon stage se terminant, je ne pourrai suivre le projet jusqu'à sa fin. A partir des essais réalisés, je propose de suivre le plan d'expérience suivant afin de déterminer une formulation adaptée.

4.4.5 Plan d'expérience

Seules les éprouvettes ayant une teneur en Tempo 11 de 3% ont fissuré. Cette teneur est au maximum de la gamme d'utilisation. Si on diminue cette teneur à 2%, il est possible que la plasticité convienne sans que la teneur en eau soit trop élevée et entraîne des fissurations. Ce sera le premier test à effectuer. Limiter la teneur en Tempo 11 à 2% permettrait de plus de limiter le coup du béton. En fonction des résultats de ce premier test, plusieurs tests complémentaires sont à envisager.

Formulation C10 avec 2% de Tempo 11

Test du cône d'Abrams aux Carrières du Boulonnais pour déterminer la teneur en eau nécessaire, qui devrait se situer entre 8 et 12%. La formulation trouvée est appelée F0.

Réaliser un test d'étalement avec F0 à Caracol. On note E l'étalement mesuré.

Réaliser 3 éprouvettes cubiques à Caracol avec F0 : observer la fissuration.

Tester les éprouvettes F0 en compression à J+7.

F0 ne fissure pas

F0 fissure

A partir de F0**, augmenter la proportion de FAC à 14%** en restant à teneur en Tempo 11 constante (2%)

La teneur en eau est fixée pour atteindre E. La formulation trouvée est F1.

Réaliser 3 éprouvettes cubiques avec F1 et observer la fissuration.

Tester F1 en compression à J+7.

F1 fissure

A partir de F0, **diminuer la teneur en Tempo 11 à 1.5%** et déterminer la teneur en eau pour atteindre E.

La formulation trouvée est F2.

Réaliser des éprouvettes cubiques avec F2 et observer la fissuration. Tester F2 en compression à J+7.

F2 ne fissure pas

F2 fissure

F1 ne fissure pas

A partir de F2**, augmenter la proportion de FAC à 14%** en restant à teneur en Tempo 11 constante (1.5%).

La teneur en eau est fixée pour atteindre E. La formulation trouvée est F4.

Réaliser 3 éprouvettes cubiques avec F et observer la fissuration.

Tester F4 en compression à J+7.

A partir de F2, **augmenter la teneur en Tempo 11 à 3%** et déterminer la teneur en eau pour atteindre E.

La formulation trouvée est F5.

Réaliser des éprouvettes cubiques avec F5 et observer la fissuration.

Tester F5 en compression à J+7.

F4 ne fissure pas

Reproduire l'étape précédente avec F3 : **16% de FAC**. Si F3 ne fissure pas et présente une Rc (J+7) > 1MPa, tester sa résistance à J+28. Si >1.5MPa, formulation OK.

Conclusion

A l'issue de ce stage, je peux dire que les objectifs de départ ont été partiellement atteints.

Dans un premier temps, les essais effectués sur le béton d'argile à partir de terre de Brézins ont permis de valider l'utilisation du superplastifiant TILLMAN. Ce produit pourra être utilisé dans les prochains chantiers en proportion 1% par rapport à la masse de terre. Cela permettra, d'une part, de faciliter la mise en œuvre du béton d'argile, rendu auto-plaçant, et d'autre part, d'augmenter la résistance mécanique du mur d'un facteur 1.5. On pourrait par conséquent envisager de diminuer l'épaisseur des murs construits. Cela entraînerait un gain en matière première considérable, à condition que ce bénéfice ne soit pas compensé par le coût du superplastifiant. Il faut cependant nuancer cette avancée par l'impact environnemental des produits superplastifiants, issus de l'industrie pétrochimique. Il ne faut pas oublier que l'avantage de la terre comme matériau de construction est d'être recyclable. L'utilisation de produits superplastifiants ne va pas dans le sens de cette réversibilité.

Dans un deuxième temps, le transfert des travaux réalisés au laboratoire MATEIS sur la gélification des suspensions d'argile grâce à l'action du NaCl n'ont pas donné de résultats concluants. Le sel, utilisé sous la forme de gros cristaux, permet bien une gélification différée dans le temps, mais la diminution de viscosité observée n'est pas suffisante pour que ce phénomène puisse être une alternative viable à la prise réalisée par le ciment. Des études complémentaires doivent être menées en laboratoire, notamment concernant l'hétéro-coagulation, avant d'effectuer un nouveau transfert de technologie à Caracol.

Pour finir, concernant le béton d'argile à partir de fines argilo calcaires (FAC), une formulation a été mise au point et testée, avec succès, pour la réalisation d'un prototype à l'occasion du festival Grains d'Isère. Pour le chantier prévu à St Omer, étant donnée la mise en œuvre en centrale à béton, les contraintes en termes de fluidité sont fortes et pour l'instant aucune formulation fiable n'a pu être déterminée. La réalisation du plan d'expérience proposé à la fin de ce rapport, en partenariat avec les carrières du Boulonnais, pourrait permettre de déterminer une solution pour faire face au problème de fissuration observé.

Malgré ces résultats mitigés, je tire un bilan positif de ce que ce stage m'a apporté d'un point de vue personnel. Le cadre dans lequel j'ai travaillé m'a permis d'appréhender les problématiques liées à la construction en terre, et plus précisément au béton d'argile, de manière théorique, par les connaissances que j'ai dû acquérir sur le sujet, et pratique, par les essais que j'ai dû réaliser. Pour cette raison mon expérience à Caracol a été particulièrement enrichissante.

Bibliographie

Articles, publications, rapports

[1] R.Anger, Thèse présentée devant l'INSA de Lyon, *Approche granulaire et colloïdale du matériau terre pour la construction,*2011

[2] L.Fontaine, R.Anger, M.Moevus*, Projet : Beton d'Argile Environnemental (B.A.E.), Livrable 1 Caractéristiques mécaniques, thermiques et hygrométriques du matériau terre : bilan de la littérature,* octobre 2011.

[3] R.Anger, L.Fontaine, H.Houben, P.Doat, H.Van Damme, C.Olagnon, Y.Jorand, *La terre, un béton comme les autres ? Quelques mécanismes de stabilisation du matériau terre,* in *Terra 2008 : the 10th International Conference on the Study and Conservation of Earthen Architectural Heritage,* The Getty Conservation Institute, 2008.

[4] B.T.Truong, L.Ronsoux, M.Moevus, L.Fontaine, R.Anger,Y.Jorand, S.Maximilien, C.Olagnon, *Béton d'argile environnemental : un matériau innovant,* 2012.

[5] *Projet : Béton d'Argile Environnemental (BAE), Rapport d'avancement à mi-parcours*, Juin 2012

[6] M.Moevus, *Projet : Béton d'Argile Environnemental (B.A.E.), Rapport d'Essais : Transfert laboratoire – chantier pour le festival Grains d'Isère 2012*, Mars – Juin 2012

[7] A.Favre, Projet de Fin d'Etudes (SGM-INSA de Lyon), *Gélification des bétons d'argile*, 2012.

[8] J.Cochet, Rapport de Stage (GCU – INSA de Lyon), *Research and Development Project : Poured Earth* (Auroville Earth Institute).

[9] J.Neyssensas, Rapport de Stage (SGM – INSA de Lyon), Caracol, 2011.

[10] L.Ronsoux, Rapport de Stage (DSA-Terre – ENSAG), Caracol, 2010.

[11] G.Bernier*, Formulation des Bétons*, Techniques de l'Ingénieur.

[12] D.R.Dinger, *One dimensional packing of spheres, Part II*, 2000.

Ouvrages

[13] P.Doat, A. Hays, H. Houben, S.Matuk, F.Vitoux, *Construire en terre* (CRATerre, 1979)

[14] H.Houben, H.Guillaud, Traité de Construction en terre, 3ème édition (CRATerre, 2006)

[15] R.Anger, L.Fontaine, *Bâtir en terre*, Ed.Belin, 2009.

[16] *Manuel de Laboratoire,* CRATerre, septembre 1992

Sites Web

[17] Entreprise Caracol : http://www.eco-caracol.com
[18] Laboratoire CRATerre : http://craterre.org/
[19] Manifeste de l'UNESCO pour le droit à construire en terre : http://www.manifesterre.net/
[20] Projet Cast Earth (Arizona) : http://www.castearth.com/

ANNEXE 18

Fabrication d'un BAE en centrale pour le chantier pilote de St Omer (groupe CB)



BÉTON D'ARGILE ENVIRONNEMENTAL

Fabrication d'un BAE en centrale

pour le chantier pilote de St Omer

Novembre 2013

Contexte

Vue la complexité des recherches des autres partenaires au niveau laboratoire pour atteindre les différents objectifs du projet BAE, il a été décidé :

- que le groupe CB se focaliserait sur la mise au point d'une formule de béton d'argile (Livrable 8) ;
- de mettre à profit l'obtention d'un chantier pilote par CARACOL dans notre région du Nord-Pas-de-Calais pour la fabrication du béton d'argile formulé dans des installations industrielles du groupe CB et ainsi le valider.

La formulation du Béton d'Argile Envieonnemental à base de fines argilo-calcaires est détaillée dans le Livrable 8 : " Valorisation des co-produits de carrières de granulats : Mise au point de la formule d'un béton d'argile environnemental à base de fines argilo-calcaire".

Ce rapport détaille la fabrication de ce BAE en centrale pour le chantier pilote, et la caractérisation des bétons obtenus.

I. Objectif

L'objectif était d'assurer la fabrication d'environ 60m^3 de la formule du béton d'argile mise au point au laboratoire CB en avril 2013 et validée par le maître d'ouvrage en juin 2013 pour réaliser les modules d'exposition dans la Maison des Marais à Saint Omer. Ce projet a été également l'occasion de réaliser un chantier pilote dans le cadre du projet BAE dont un des objectifs est de valoriser des coproduits de carrières en les transformant en matériaux de construction terre innovants.

II. Rappel du cahier des charges et de la formule retenue

Le cahier des charges de départ pour le béton d'argile était le suivant :

- Classe d'affaissement S4 au départ de la centrale avec un affaissement au cône d'Abrams visé de 180 mm,
- Maintien de rhéologie d'environ 1h30 permettant de transporter le béton de la centrale au chantier et de le transférer aux coffrages à l'aide d'une pompe,
- Rc ≈ 1.5MPa
- Effet de strates.

Les modules réalisés sont non-porteurs, mais ils contiendront des aquariums, des maquettes, des écrans, etc. Le matériau devait alors présenter une bonne qualité de surface et une robustesse notamment au niveau des arêtes.

Après la réalisation de plusieurs gâchées avec différents adjuvants, la formule mentionnée dans le tableau 1 a été retenue pour ce chantier.

Tableau 1. Composition du béton d'argile

Identification	**Formule, kg/m^3**
CEM I 52,5N CE NF Lumbres (Holcim)	93
Fines argilo-calcaires séchées et désagglomérées (AC 0100)	225
Sable calcaire se 0/4mm à 12% de fines (SS1204)	439
Sable marin 0/4mm (A5)	439
Gravillon calcaire 4/12mm (GL0412)	864
Plastifiant Pozzolith 390N (1,4% m.l.) (BASF)	4,5
Eau efficace	218

Il est à noter que cette formule a été établie avec les granulats disponibles à la centrale de Marquise, prévue initialement pour la fabrication du béton d'argile.

III. Fabrication

Finalement, la fabrication s'est déroulée à la centrale de préfabrication légère à Nesles, car elle disposait d'un silo vide pour l'AC0100, au lieu de la centrale BPE à Marquise. Une adaptation permettant la vidange du béton fluide (conception d'une goulotte) a alors été nécessaire. Cela a également entraîné :

- l'approvisionnement de granulats différents par rapport à la production habituelle des blocs
- l'allongement de la durée de production d'un m^3 (5 fois plus long) à cause de l'introduction lente de l'eau
- une distance plus longue de livraison.

La fabrication (i.e. 9 camions toupie) a eu lieu du 14 au 18 octobre 2013.

Chaque jour, les taux d'humidité des sables et gravillons ont été mesurés et pris en compte pour le calcul des masses de granulats et pour celui de l'eau de gâchage.

Avant le départ du camion, un essai d'affaissement (slump test) a été fait conformément à la norme NF EN 12350-2 afin de contrôler la consistance du béton. Dans le cas de l'ouvrabilité souhaitée (S4), le camion est parti et les éprouvettes ont été réalisées. Dans le cas contraire, une quantité d'eau supplémentaire a été ajoutée et le béton a été mélangé. On a observé qu'un ajout de 15 à 20 litres d'eau a été nécessaire par rapport à la formule théorique, mais cela n'a pas impacté les densités du béton frais. Les résultats du slump test et les densités du béton frais sont précisés dans le tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques du béton frais

N° de camion	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
Affaissement, mm	160	155	170	180	175	165	190	183	188
Densité du béton frais, kg/m^3	2293	nm	2307	2288	2304	2303	2293	2294	2316
Rendement volumique [1]	0,999	nm	0,993	1,001	0,994	0,995	0,999	0,999	0,989

Il est inévitable qu'à partir de la fin du malaxage la consistance évolue de manière défavorable, ce qui se traduit par une lente perte de l'ouvrabilité. Un ajout d'adjuvant (~ 1L/camion) a été fait sur le chantier pour les trois premiers camions, mais dans l'ensemble le maintien de la maniabilité était bon. En fait, le béton a été transporté par un camion toupie pendant environ 1h15. Il a été ensuite déversé à l'aide de la goulotte du camion dans un bac de chantier, d'une

[1] Rappel: Le rendement volumique doit être compris entre 0,975 et 1,025

capacité de 500L, transporté par un Fenwick[2]. Le remplissage des coffrages s'est effectué par une simple vidange du bac par le haut. Le béton a été vibré avec une aiguille vibrante.

Les photos de 1 à 8 illustrent les opérations décrites ci-dessus.

L'aspect des pièces décoffrées est montré sur les photos de 9 à 18.



Photo 1. Centrale CB Prémix à Nesles

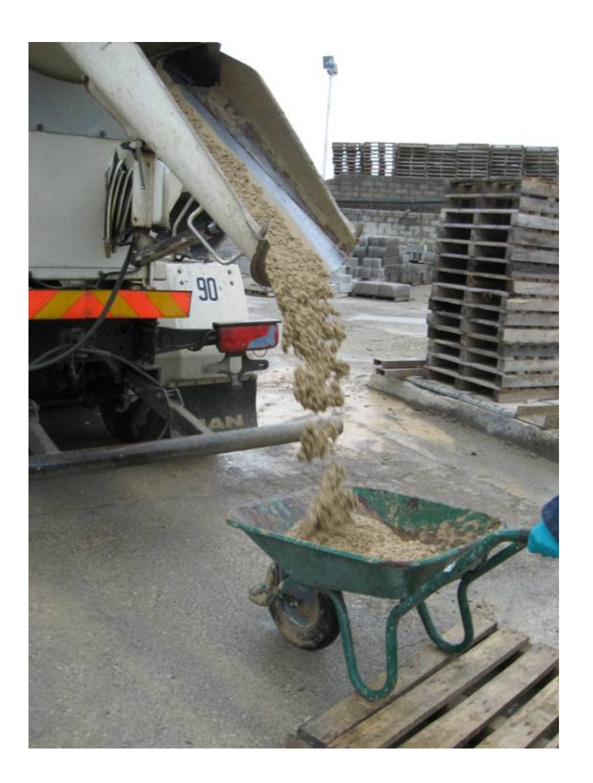


Photo 2. Prélèvement du béton



Photo 3. Slump test



Photo 4. Préparation des éprouvettes



[2] Il est à noter que le temps de vidage d'un camion toupie était de 1 h au minimum.



Photo 5. Maison des Marais en construction



Photo 6. Vidange



Photo 7. Mise en place



Photo 8. Vibration



Photo 9.



Photo 10.



Photo 11.



Photo 12.



Photo 13.



Photo 14.



Photo 15.



Photo 16.



Photo 17. Photo 18.

IV. Caractérisation du béton d'argile à l'état durci

Après le démoulage à 7 jours, les éprouvettes cubiques ont été stockées dans des sacs en plastique jusqu'à l'écrasement. Elles ont donc été écrasées à l'état humide. Les résistances en compression et les densités des bétons prélevés des camions : 1, 3 et 4 sont présentées dans le tableau 4.

Tableau 4. Caractérisation du béton à l'état durci

N° de camion	**1**	**3**	**4**
Age, jours	29	28	27
Densité du béton durcis, kg/m^3	2277	2300	2278
Résistance en compression, MPa	1,7	1,9	1,4

Les performances mécaniques sont donc conformes au cahier de charge.

Les échantillons prélevés des camions 5, 6 et 7 seront séchés à 20°C au laboratoire et seront écrasés à 56 jours. Le reste des éprouvettes sera conservé au laboratoire.

V. Durabilité vis-à-vis de la corrosion de l'acier

Dans le système "béton armé ordinaire" constitué de béton sain et de ses armatures en acier, l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton (12,5 > pH < 13,5) engendre la formation sur la surface des armatures d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'une épaisseur comprise entre 10^{-3} et 10^{-1}µm, les protégeant de la corrosion. On dit alors que l'acier est passivé (cf. Annexe).

L'alcalinité du béton d'argile avec 93kg de ciment par m^3 est-elle suffisante pour assurer la protection de l'acier contre la corrosion?

Cette question importante se pose car, bien que la durabilité du béton d'argile vis-à-vis de la corrosion n'ait jamais été examinée, certains modules d'exposition contenaient des armatures (voir la photo 19)…

Afin d'évaluer le risque de la corrosion de l'acier, nous avons choisi d'utiliser un indicateur coloré (la phénolphtaléine). Nous en avons pulvérisé sur des fractures fraîches de béton après l'écrasement à 28 jours. En fait, la phénolphtaléine, dont le virage de couleur rose à incolore se situe aux environs de pH 9, est considérée comme l'indicateur le mieux adapté.



Photo 19. Armature en acier



Photo 20. Coloration rose suite à la pulvérisation d'une solution de la phénolphtaléine sur une fracture fraîche du béton d'argile

Comme le montre la photo 20, la coloration rose est apparue après la pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine démontrant le pH basique du béton d'argile. Toutefois, il est à noter que les cubes ont été conservés dans les sacs en plastiques empêchant la carbonatation du béton. Le test sera refait à 56 jours sur les éprouvettes séchées à 20°C.

VI. Conclusions

Malgré l'utilisation d'une centrale préfa-légère au lieu de la centrale BPE prévue initialement, la qualité des 58 m^3 fabriqués de béton d'argile était conforme aux attentes :

- un long maintien de maniabilité (~ 3h)
- une fluidité souhaitée S4 avec une bonne homogénéité sans ségrégation
- une densité du béton frais adéquate (rendement volumique dans la fourchette)
- une bonne cinétique de durcissement (béton pris le lendemain)
- des performances mécaniques conformes au cahier des charges.

Ce chantier a donc permis de valider dans une installation industrielle la formule BAE mise au point par CB.

Annexe

Corrosion des armatures du béton armé

Parmi les désordres touchant le bâtiment, bon nombre est essentiellement dû à la corrosion des armatures. Les sinistres affectent des bâtiments divers possédant des murs de façade avec des armatures métalliques destinées à limiter les effets du retrait, ou possédant des acrotères, ou encore des nez de balcon. On observe des éclats de béton, des fissures le long des armatures, et des armatures très proches de la surface et recouvertes de produits d'oxydation ou des coulures de teinte rouille[3].

Dans le système "béton armé" constitué du béton sain et de ses armatures en acier, l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton engendre la formation sur la surface des armatures d'une couche d'oxydes ou d'hydroxydes de fer, d'une épaisseur comprise entre 10^{-3} et 10^{-1}µm, les protégeant de la corrosion. On dit alors que l'acier est passivé.

Les principales origines de la dégradation par corrosion sont :

• un enrobage insuffisant, ou plutôt le non-respect lors du coulage du béton, de l'enrobage prévu,

• une qualité médiocre ou inadaptée du matériau,

• un environnement agressif.

La corrosion des armatures en acier dans le béton est un mécanisme électrochimique. Ce type de mécanisme implique la présence d'ions dans la phase aqueuse au contact du métal. Pour le béton, il s'agit de la phase liquide présente dans le réseau poreux et dont la composition est régie, d'une part, par les composés solides de la matrice cimentaire et, d'autre part, par les espèces chimiques ayant pénétré dans le béton par l'intermédiaire du réseau poreux.

Le schéma réactionnel implique la présence simultanée de quatre milieux où ont lieu des processus élémentaires :

• une zone anodique correspondant à l'oxydation du fer,

• une zone cathodique correspondant à la réduction d'espèces chimiques en solution (par exemple l'eau ou l'oxygène dissous),

• un milieu conducteur d'électrons (l'acier),

• un milieu électrolytique (la solution interstitielle du béton).

---

[3] CONCEPTION DES BÉTONS POUR UNE DURÉE DE VIE DONNÉE DES OUVRAGES Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction Etat de l'art et Guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, AFGC juillet 2004

Le processus élémentaire d'oxydation du fer correspond à la réaction :

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

dont la cinétique va être régie par la capacité du milieu électrolytique à accepter la présence d'ions ferreux Fe^{2+} ou ferriques Fe^{3+}. La concentration de ces ions va en fait dépendre de la nature des anions présents en solution et de la valeur du produit de solubilité entre ces anions et les ions ferreux ou ferriques.

Lorsque d'autres anions sont présents (chlorures, carbonates, ou sulfates, par exemple), les paramètres de stabilité de la couche de passivation ne sont plus toujours respectés et, sous certaines conditions, la dissolution du fer peut continuer. Les mécanismes peuvent toutefois être différents selon l'anion impliqué. Ainsi, par exemple, lorsque des ions carbonates sont présents, c'est l'abaissement du pH, et par voie de conséquence la non stabilité de la couche de passivation, qui entraîne la corrosion, alors que la présence d'ions chlorure conduit à une corrosion par piqûres.

D'un point de vue fondamental, un certain nombre d'étapes a été proposé pour expliquer la formation des différents produits de corrosion. Elles sont les suivantes :

• dissolution du fer sous forme d'ions ferreux Fe^{2+},

• formation d'hydroxyde ferreux Fe(OH)2,
• formation de rouille verte,

• formation de ferrihydrite 5Fe2O3.9H2O,

• formation d'autres oxydes (goethite, lépidocrocite, etc.) qui correspondent à la rouille rouge et gonflante connue classiquement, ou stabilisation de la ferrihydrite.

Les études réalisées sur les différents types de rouilles vertes ont conduit à envisager ces étapes. Par ailleurs, ces études ont conduit à proposer une formule générale pour ces composés intermédiaires :

$[Fe^{II}_{(1-x)}\ Fe^{III}x\ (OH)_2]^{x+}.\ [(x/n)\ A^{n}\ .\ (m/n)\ H_2O]^{x-}$

Dans laquelle x est le rapport FeI^{II}/Fe_{total} et A^{n-}, l'anion considéré (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-} ou CO_3^{2-}).

En l'absence de chlorures, la dépassivation est amorcée par la chute du pH provoquée par la carbonatation. La carbonatation conduit alors à une corrosion généralisée de l'acier se traduisant par une diminution progressive de la section des aciers (qui intervient directement dans le calcul de la résistance de la structure). L'accumulation des produits de corrosion, qui occupent un volume très supérieur à celui de l'acier, génère des gonflements et des contraintes de traction dans le "béton d'enrobage". Ces contraintes de traction entraînent l'apparition d'une fissuration parallèle aux aciers et l'éclatement du "béton d'enrobage" (formation d'épaufrures sur les ouvrages) qui diminue en outre la qualité de l'adhérence acier/béton. Dans ces

conditions, les mécanismes de corrosion induits par les agents agressifs issus du milieu environnant ne peuvent que s'accélérer.

La dépassivation est particulièrement préjudiciable en présence d’ions chlorure. Le premier effet des ions chlorure est de diminuer la résistivité de la solution interstitielle. Le second effet, plus important, se manifeste au niveau de la surface métallique. La présence des ions chlorure peut conduire (lorsque la concentration en chlorures atteint la concentration "critique") à la dépassivation de l’acier par une dissolution du film protégeant le métal ou par un transport des ions chlorure à travers ce film. La présence d'ions chlorure entraîne tout d'abord une corrosion localisée, par piqûres de l'acier, et donc une perte de résistance mécanique de celui-ci. La rouille entraîne dans ce cas également des gonflements et un éclatement du béton.

ANNEXE 19

article pour la journée "Ecomatériaux pour la construction" (juin 2011)

BETON D'ARGILE ENVIRONNEMENTAL : UN MATERIAU INNOVANT

B.T. TRUONG[1], L. RONSOUX[1], M. MOEVUS[1], L. FONTAINE[2*], R. ANGER[2], Y. JORAND[1], S. MAXIMILIEN[1], C. OLAGNON[1]

1 : MATEIS, INSA Lyon, Université de Lyon - 69621 Villeurbanne Cedex
2 : ENSA-Grenoble, CRAterre, 60 av. Constantine - BP 2636 - 38036 Grenoble Cedex 2, *e-mail : lfontaine78@yahoo.fr

Contexte

La terre est utilisée comme matériau de construction depuis des millénaires. Pourtant, depuis 2000 ans, les techniques de construction en terre crue n'ont presque pas évolué.
Les travaux présentés ici s'appuient sur les avancées scientifiques récentes dans le domaine des céramiques et des bétons pour améliorer les propriétés du matériau terre, dans une optique de développement durable. L'objectif est double : (1) accélérer la mise en oeuvre en formulant des bétons d'argile à l'état liquide avec des adjuvants dispersants, et qui soient capables de durcir en quelques heures par coagulation des argiles selon le principe de la *Direct Coagulation Casting* de l'industrie céramique ; (2) augmenter la cohésion et la reproductibilité du matériau durci par ajout de biopolymères.
Dans ce papier, la méthode de travail est présentée et illustrée par quelques résultats préliminaires. Nous avons choisi de combiner des méthodes expérimentales issues des sciences des matériaux et du génie civil, pour étudier les liens entre microstructure et propriétés et valider l'intérêt et l'applicabilité des nouveaux matériaux développés.

Méthodologie

Dans le projet, nous avons choisi de travailler sur des matériaux simplifiés : argiles pures et terres naturelles tamisées à 100µm, avec un squelette granulaire composé de sable normalisé pour les caractérisations sur mortiers.
Le comportement rhéologique de suspensions diluées de terre (partie fine) ou d'argiles est caractérisé grâce à un rhéomètre coaxial. L'étude rhéologique nous permet de caractériser l'effet du pH sur les suspensions, et nous donne des indications quant aux interactions électrostatiques entre les particules. Elle nous permet également de caractériser l'effet d'un dispersant sur la rhéologie des suspensions et de déterminer la quantité optimale d'adjuvant.
Ensuite, des pâtes plus concentrées sont préparées à partir de la partie fine des terres ou des argiles, et leur demande en eau est mesurée : il s'agit de la quantité d'eau nécessaire pour atteindre un étalement cible de 15,5 ± 0,5 cm après 15 coups sur une table à chocs.
Le dernier volet de l'étude concerne la caractérisation du comportement mécanique de mortiers. Il mettra en évidence les effets d'une dispersion optimisée des argiles et de l'ajout d'un biopolymère épaississant sur les propriétés macroscopiques de la terre.

Résultats préliminaires

Les graphes de la Fig.1 ont été obtenus à partir de suspensions diluées d'une terre à pisé du Dauphiné. Ils montrent les effets du pH et d'un dispersant, l'hexamétaphosphate de sodium, sur la viscosité. Sur la Fig.1a, trois domaines de comportement sont identifiés, correspondant à des organisations différentes des particules en suspension [1] : à pH<5 des interactions face-face entre les plaquettes d'argile forment des agrégats denses ; à

5<pH<7, des forces d'attraction bords-faces conduisent à la formation d'agrégats très poreux ; à pH>7, les plaquettes se repoussent et sont bien dispersées. La Fig.1b met en évidence l'effet spectaculaire du dispersant sur la viscosité du mélange, qui est pratiquement divisée par 4 avec de très faibles quantités de HMP. La courbe passe par un minimum pour 0,6% de dispersant.

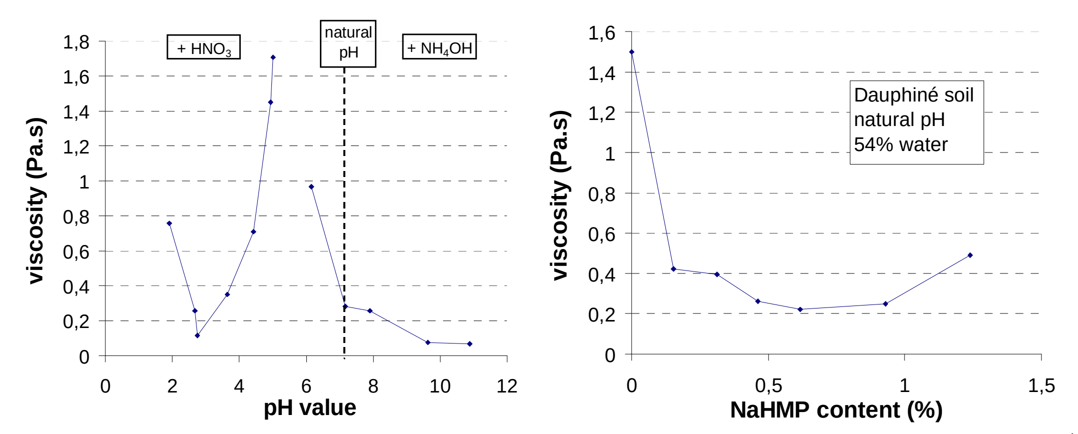


Fig. 1 Effets du pH (a) et de la quantité de NaHMP (b) sur la viscosité à $\gamma' = 50\ s^{-1}$ pour une suspension de terre diluée.

Les Fig.2a et b ont été obtenues à partir de pâtes concentrées de terre rouge de Royans. La demande en eau diminue significativement en présence de HMP et passe par un minimum pour 0,3% de HMP (Fig.2a). L'ajout de 0,05% de farine de caroube, un galactomannane épaississant, a pour effet d'augmenter la demande en eau (Fig.2a), et ce d'autant plus que la quantité de caroube est importante (Fig.2b).

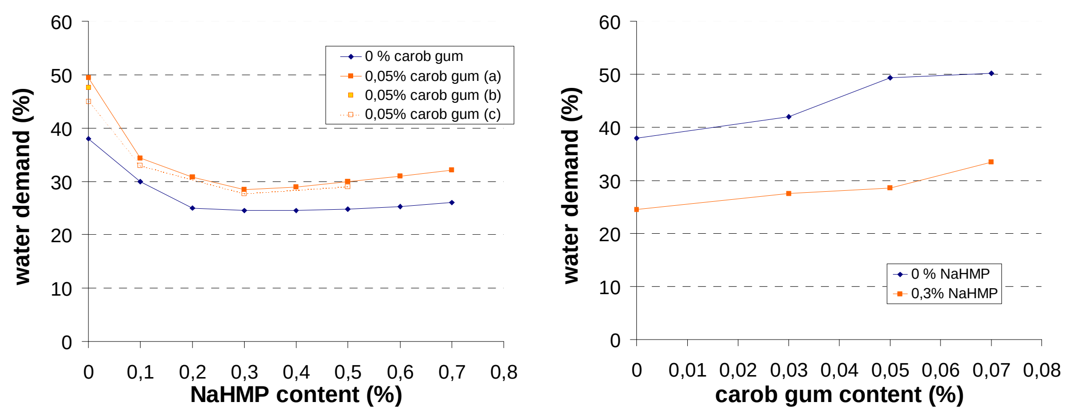


Fig. 2 Effets de la quantité du dispersant NaHMP (a) et de la quantité de caroube (b) sur la demande en eau.

Ces résultats nous permettent de valider les protocoles expérimentaux et la démarche globale. Ils seront complétés par des essais mécaniques de compression, puis la méthodologie sera appliquée de manière systématique à différents mélanges.

Références

[1] Anger R., Fontaine L., Houben H. *Influence de la teneur en sel et du pH sur la plasticité du matériau terre,* Mediterra 2009.

ANNEXE 20

article 1 pour la conférence CIB-W107 (Hanoï, nov. 2011)

Environmental clay concrete : an innovative material

TRUONG Ba Tam[a], Lionel RONSOUX[a], Mariette MOEVUS[a], Laetitia FONTAINE[b], Romain ANGER[b], Laurent ARNAUD[c], Yves JORAND[a], Sandrine MAXIMILIEN[a*], Christian OLAGNON [a]

[a] INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, Université de Lyon, 7 Avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne Cedex, France *sandrine.maximilien@insa-lyon.fr
[b] ENSA-Grenoble, CRAterre, 60 Avenue de Constantine - BP 2636 - 38036 Grenoble Cedex 2, France
[c] ENTPE, DGCB CNRS, Rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin Cedex, France

Abstract

Earth has been used as a building material for millennia. A recent survey has revealed that 20% of the World Heritage properties are built partially or entirely with earth. In Europe, most of the earthen built heritage is still inhabited. In France, the national organization ANAH estimated that 15% of the national architectural heritage is built with earth. Yet for 2000 years, earthen construction techniques have hardly changed.
The works presented are intended to benefit from the recent scientific advances related to other inorganic materials such as concrete or ceramics to improve earthen material properties in order to make it more sustainable. The idea is both to improve the dispersion of the liquid mixture, by addition of dispersing agents, and the cohesion of hardened material, by addition of biopolymers. Results will show the effect of these additives on the rheological and mechanical properties of the binder phase consisting mainly of clay. Different clays will be compared and mode of action of defloculants and polymers will be analysed.

Introduction

Earth has been used as a building material for millennia and today, earthen architectural heritage is widely present in each continent. At least one third of the world population lives in earthen buildings. Since a few years there is a renewed interest in the building material in the developed countries. Indeed, the current environmental problems result in the creation of new markets relating to growing demand by consumers of natural building materials. For example, these societal demand leads manufacturers of “backed bricks” to offer new solutions with earth material.

Earthen construction provides a number of advantages : local raw materials, low-energy manufacturing, interesting hygrothermal behavior. However, for a more extensive use, it is necessary to optimize the manufacturing process, to improve the mechanical behavior of this material and its durability.

Yet for 2000 years, earthen construction techniques have hardly changed. However, at the scientific level, the various constituents of earth (aggregates, clay and water) have provided some of the most innovative subjects of scientific investigation of the

last twenty years. Compared with dry and wet granular media [3], the earth brought an additional level of physicochemical complexity at the finest scale of clays [8]. The emergence of nanoscience and physical chemistry of colloids and interfaces will undoubtedly contribute to the understanding of phenomena occurring in these materials : what is the nature of the forces responsible for the cohesion of the particles ? What is the role of surface interactions between the clay particles in the viscoelastic and rheological behavior of the saturated material ? What is the role of capillary water in the cohesion ?

These scientific questions arise in other materials such as, for example, cementitious materials [7]. Indeed clays present many similarities with the calcium silicate hydrate, the main cement hydrate [10].

From technological and industrial points of view, outstanding advances also prepare a propitious ground for a more innovative use of earth material. For instance, the properties of self-compacting and self-leveling concretes are partly due to the use of cement dispersing agents and a better distribution of the granular packing [9] [4]. Similarly, in the field of industrial ceramics, effective dispersants and binders are used for shaping before firing. Finally, recent advances achieved with these materials invite to revisit the traditional techniques of earth-based materials with organic additives.

This project aims at transforming natural earth into self-compacting clay concrete through the use of very small amounts of additives (about 0.1 to 1wt%), and increasing the cohesion of clay by combining natural biopolymers according to the principle of nano-clay/polymer composites. In a first exploratory phase, we are looking for additives having desired effects on the rheological and mechanical properties (ie fresh castable material with good mechanical strength after curing), and we focus on the comprehension of the mechanisms. In a second phase we will concentrate on natural polymers to propose ecological and economical solutions.

The improvement of the properties of earthen materials can benefit from expended achievements for other materials, both near by their microstructure and distant by their scope. Theory and methods are probably transferable to the earth and pave the way for new clay concrete.

The purpose of this paper is to present the methodology implemented in the framework of our project and to illustrate it with preliminary results. We chose to combine experimental methods usually used in materials science and in civil engineering, to study the link between microstructure and macroscopic properties, and to validate the interest and applicability of the new developped earthen materials.

Experimental methodology

Earth in nature is widely heterogeneous. In this paper, we propose to work on simplified materials. Rheological behaviour and water demand are first measured on the fine part (0-200µm) of a natural soil. This allows to characterize the behaviour of the clays, which is the binding phase in earth-based building materials and to

exacerbate the involved phenomena with polymer additions. Mechanical behaviour and drying kinetics are assessed on mortars made of the combination of this fine part of soil and a standardized siliceous sand. This is a means to control the granular skeleton (proportion, grading, particles shape and mineralogy) and to facilitate the analysis of the effects of other parameters on the studied properties.

In this study we propose to reinforce the mechanical properties of earthen materials by adding a gelling bio-polymer in soils. It is expected that such a polymer will modify the rheological behaviour of the mix by increasing its viscosity. That implies that the production of homogeneous and workable earthen samples will require more water. This is however undesirable because it generally leads to an increase of porosity and a reduction of mechanical strength. A rheological study can help us to select interesting solutions to avoid this problem.

Rheological characterization is carried out with a co-axial rheometer. Shear strain is increased from 0 to 100 or 200 s-1 within 2 minutes, maintained constant during 3 minutes, then decreased to 0 s-1 in 2 minutes. The rheological behaviour is determined on the basis of the descending rheogram. Such a procedure allows the samples to be characterized in the same agitated state. The resulting rheograms provide information concerning evolution of the clay-water dispersion microstructures with dispersant ratio. For practical reasons, we chose to work with dilute suspensions with more than 50wt% water content compared to the mass of dry soil, even if this is not representative of the manufacturing processes in earthen construction (8 to 15% water content for rammed earth, 20 to 35% for adobe).

Then, fine (0-200µm) soil pastes (ie : more concentrated mixtures) are prepared. The adequate water content of each mixture is determined so as to obtain the desired consistency for earth construction by casting process. The addition of a dispersing or gelling agent results in a modified water demand which has to be optimised. This "civil engineering" study aims at guiding the formulation of polymer/clay composites: determining the optimum content of polymers to be used with a reasonable water demand of the earthen mixture.

When interesting formulations have been selected from the previous experiments, mortars are prepared with standardized siliceous sand and with the fine part of soil. Drying kinetics (water loss and shrinkage) and mechanical behaviour are measured.

We will compare the results obtained on dilute suspensions and pastes, and link them with the results obtained on fresh and hardened mortars.

Materials

Two natural soils have been used. The first one was extracted from a carrier in Dauphiné (France). This soil is suitable for rammed earth construction. It was sieved at 200µm. The specific density has been measured with a helium pycnometer : 2,7 g/cm^3. The second soil is a red african soil with a significant proportion of iron oxides. It was sieved at 100µm and has a specific density of 2,66 g/cm^3. The soils are stocked at ambient temperature and hygrometry of the laboratory. A standardized

siliceous sand is used to prepare mortars and compression test samples.

Two different additives have been selected in this paper. They are expected to have different and complementary effects in earthen preparations:

- Sodium hexa-meta-phosphate (NaHMP) is used as a dispersant of clay particles. It is widely used as a deflocculant in ceramic industry and in construction materials.
- Carob gum is a typical product used in the agroalimentary industry as a thickening gelling agent. It is used here to improve the earth mechanical properties.

Experimental details

Rheology of dilute suspensions

The soil is mixed with distilled water during 24h, using a magnetic stirrer, in a beaker covered by aluminum sheet to minimize the loss of water by evaporation. The water content is around 60% compared to the mass of dry soil, in order to fall in the measuring range of the viscosimeter.

The finest particles of earth, and more particularly clays, exhibit different dispersing and gelling behaviours when dilute in aqueous suspensions, depending on the pH and electrolyte content. These behaviours are driven by the electrostatic charges on the faces and edges of clay particles, generating attraction or repulsion. These charges can be modified by the pH value of the solution, and by the presence of ions [1] [2].

The natural pH value of the Dauphiné soil suspension is 7.2. To study the effect of pH on the rheological behaviour, nitric acid (HNO_3) and ammonia (NH_4OH) are used to respectively reduce and increase the pH of the suspension. The pH value is measured after 24h mixing just before the rheological test. The effect of sodium hexa-meta-phosphate (HMPNa) on the viscosity of the suspension is also studied.

The liquid suspension (46 or 66 cm^3 according to the cell used) is introduced between the two coaxial cylinders of the viscosimeter. The external cylinder is fixed and the internal cylinder can rotate either at a constant rotation speed (Ω) or at constant shear stress (τ). The shear rate γ' (or gradient of speed inside the fluid) is directly proportional to Ω. The viscosity is defined as : $\eta = \tau / \gamma'$. The rotation speed is increased constantly within 2 minutes up to a maximum shear rate (100 or 200 s^{-1}). This rate is maintained constant during 3 seconds before reducing the rotation speed.

Water demand of fresh pastes and mortars

Soil pastes have been prepared with various NaHMP and carob gum contents. The NaHMP powder is directly mixed with the dry soil. The carob gum is prepared in solution with water, with 3 different techniques: (a) the carob gum is mixed for several minutes in water at 70°C, (b) the carob gum is mixed for several minutes in water at 70°C and then cooled at ambient temperature, or (c) the carob gum is introduced in water at ambient temperature and mixed during 24h. The dissolution of carob gum is more efficient at 70°C.

Pastes are prepared using a planetary mixer. 1kg of soil is introduced in the mixer, with the desired quantity of NaHMP in powder. The water or carob gum solution is then added. The mixture is blended 5 min at low speed, and 5 min at higher speed.

The consistency of the soil paste is measured by the flow-test usually used for cement mortar characterization. A tapered mould (10cm bottom diameter), is placed on a shock table, filled with paste and stroked off. After demoulding, 15 shocks are generated within 15 seconds. The final spread of the paste is measured.

The target consistency is defined as a spread value of 17 ± 1 cm after 15 shocks. This corresponds to the desired behaviour of earthen preparations for casting process. The water content was adjusted for each mix in order to obtain this target spread value. The water demands of different pastes having similar consistency will be compared.

Compressive tests

Conventional mechanical tests concerning building materials remain simple and usually measure only one characteristic. The uniaxial compressive test is very usual, but the majority of compressive strength values in the literature are inaccurate because the sample is not loaded in pure compression [6]. If the compressive test is perfectly carried out, with no restraint from the machine plates and with direct strain measurement during the test, the intrinsic behaviour of the material can be assessed.

In order to properly characterize the mechanical behaviour of earth-based concrete, the first difficulty is to prepare a homogeneous sample of material casted at viscous state. Earth is a particular material because it gains consolidation while drying which may be quite long. The second difficulty is to obtain samples with correct geometry, i.e. parallel faces and smooth surfaces. Earth has low mechanical properties which limits the possibilities for preparation of sample surfaces.

In this project, it has been chosen to prepare cylindrical samples (ø 50mm, height 100mm) having a slenderness ratio of 2, in order to have a homogeneous stress state in the sample. They are prepared by casting the preparation with shocks to help the material to spread. Different methods have been tested by L. Fontaine to optimize the sample surfaces [5]. A hot viscous mix of candle wax gives the best compromise to obtain parallel faces, homogeneous load repartition and no platen restraint effect. It is quite easy to prepare and allows reliable measures. During the test, strain is measured with an extensometer in direct contact with the sample. The author shows that the results obtained with this method are reproducible.

Preliminary results

Rheology

Rheological characterizations have been performed on dilute suspensions of the Dauphiné soil. Further experiments are scheduled to study red soil suspensions.
The rheograms of Dauphiné soil suspensions exhibit a shear thinning behaviour with a very small hysteresis. Two measures are performed for each sample to verify that

the measure is reproducible and that the suspension is not altered during the experiment. The value of the viscosity is measured at $\gamma' = 50\ s^{-1}$ for each suspension. The effect of pH on the viscosity at $\gamma' = 50\ s^{-1}$ is presented in Fig. 1. The range of viscosities obtained for the same suspension (ie : with the same water content : 63 %) at different pH values is huge : at pH 10 the mud is liquid ($\eta < 0.1$ Pa.s), and at pH 5 it is plastic ($\eta > 1.4$ Pa.s). We can identify two domains at low viscosity : 2 < pH < 4 and pH >7. At natural pH value (7.2), the viscosity of the soil suspension is 0.27 Pa.s. At very basic pH, the viscosity is divided by 3.

At pH 10 it is possible to reduce the water content from 63% to 54% without exceeding a viscosity $\eta = 1$ Pa.s, which is approximately the viscosity measured at pH = 6 with 63% water. In other words, modifying the pH value of the suspension is a means to adapt the water content to the desired viscosity.

The effect of NaHMP on the viscosity of the suspension at $\gamma' = 50\ s^{-1}$ is presented in Fig. 2 for a solution containing 54% water, at natural pH and at pH = 10. The viscosity is reduced by more than 65% even with small amounts of NaHMP. There is an optimum at 0.65% HMP for both pH values, where the viscosity is 80% lower than the viscosity measured without dispersant.

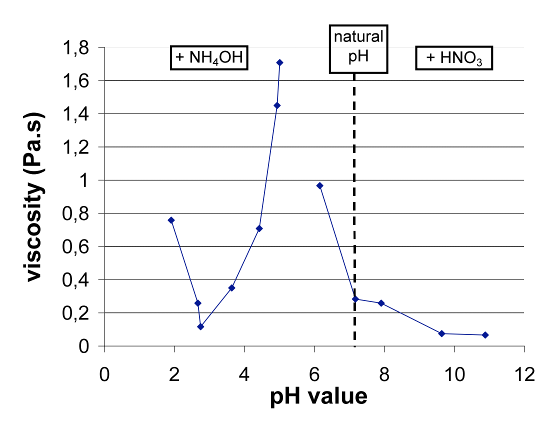


Fig. 1 Effect of pH on the viscosity at $\gamma' = 50\ s^{-1}$ for a suspension soil + 63% water.

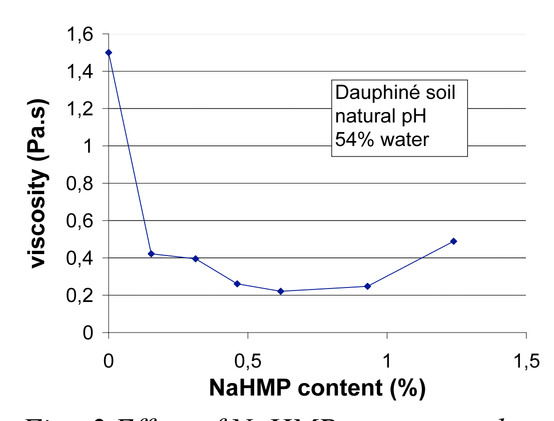


Fig. 2 Effect of NaHMP content on the viscosity of a dilute soil suspension.

Water demand of fresh pastes

The water demand of fresh red soil pastes with various contents of NaHMP and carob gum has been studied. The results are presented in Fig. 3. They will be completed later on with experiments on the Dauphiné soil.

Results on Fig. 3a show that less water is needed with NaHMP to obtain a paste sufficiently liquid to be used for a casting process. There is an optimum : the minimum value of water demand is obtained with 0.3% NaHMP, for both pastes with and without carob gum.

The addition of carob gum leads to an increased water demand (Fig. 3b) : as expected, the gelling polymer increases the viscosity of the paste, so more water is

needed to obtain the target consistency. But the increase in water demand is efficiently counteracted by the addition of NaHMP : until 0.07% carob gum, the water demand is smaller with 0.03% NaHMP than the one of pure red soil.

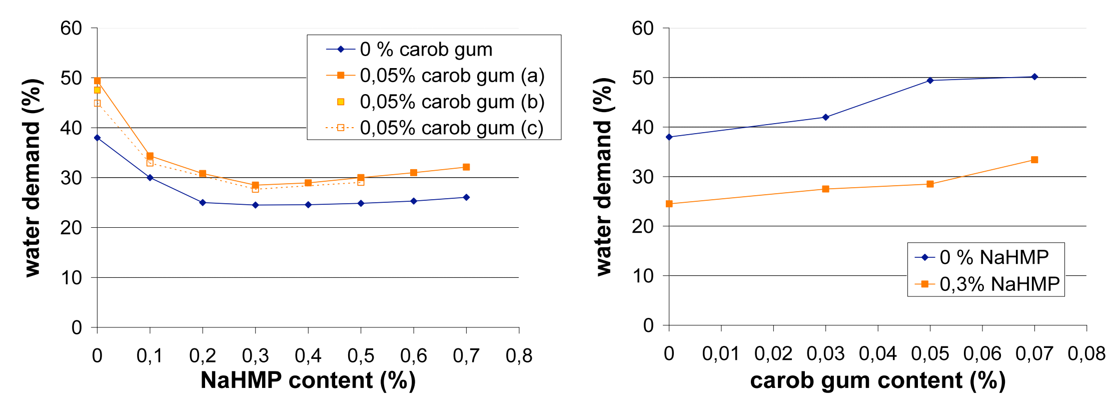


Fig. 3 Effects of (a) NaHMP dispersing agent content and (b) carob gum gelling agent content on the water demand.

Discussion

These preliminary experiments highlight some interesting phenomena which can be discussed according to the literature.
The evolution of viscosity with the pH value presented in Fig. 1 is similar to the evolution measured by Benna et al. on three purified sodium bentonite suspensions [2]. Three domains are identified : (1) a peak of high viscosity at slightly acid pH, (2) a drop in viscosity at very basic pH, (3) a drop in viscosity at very acid pH.

Anger et al. explained these variations in viscosity by different organisations of the particles in suspension. These dispersion states result from different interactions between the clay particules whose faces have a constant negative charge, and whose edges have a positive charge in acid suspension, and a negative charge in basic suspension [1]:
- the peak corresponds to the formation of highly porous aggregates with face-to-edge interactions (water is trapped inside these aggregates),
- the low viscosity at basic pH corresponds to a good dispersion of the clay particles resulting from repulsive forces between negative charges,
- the low viscosity at acid pH corresponds to the formation of aggregates of low porosity resulting from attractive face-to-face interactions between clay particles.

The dispersing mechanism of sodium HMP can be described as follows: the negatively charged NaHMP molecules are adsorbed on the clay particles edges having a positive charge; the clay particles with macromolecules become entirely negative, resulting in repulsion between the particles in suspension. There is an optimum concentration of dispersant: it corresponds to the case where all the NaHMP molecules are fixed on clay particles. If the amount of NaHMP increases, then a depletion phenomena occurs, resulting in an viscosity increase. This leads to a compression of the cloud of counter-ions leading to attractive interactions between negative surfaces.

It is interesting to note that the effect of NaHMP on the viscosity of dilute suspensions and on the water demand of pastes is similar (Fig. 2 and Fig. 3) : while increasing NaHMP content, viscosity and water demand first drop significantly, continue to decrease up to a minimum value, and then increase slowly. This confirms the validity of our approach: the study of dilute suspensions can provide useful information for the mix design of earthen preparations to be cast. Considering that rheological experiments are quite easy to perform, that suspensions are more homogeneous than pastes, and that tests on the viscosimeter are more accurate than the water demand tests, the interest of the chosen methodology becomes evident.

Conclusion

These preliminary results validate the global methodology used in this study. Now the laboratory experiments have to be completed in order to fully characterize the mechanical and rheological behaviours of the materials presented here and of other polymer – earth composites.

The objective is to understand the involved phenomena in order to optimize the desired effects, and to propose polymer-earth composite materials with the desired properties: easy casting, good mechanical, thermal and durability performances, low cost and low environmental impact.

References

1. Anger R., Fontaine L., Houben H. *Influence de la teneur en sel et du pH sur la plasticité du matériau terre*. Mediterra 2009, 1ère Conf. Méditerranéenne sur l'Architecture de Terre (2009).
2. Benna M., Kbir-Ariguib N., Magnin A., Bergaya F. *Effect of pH on rheological properties of purified sodium bentonite suspensions*. Journal of Colloid and Interface Science 218 (1999), 442–455.
3. Bocquet L., Charlaix E., Crassous J., Ciliberto S. *Moisture induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation*. Nature 396, 6713 (1998).
4. Flatt R.J., Martys N., Bergström L., *The Rheology of Cementitious Materials*. MRS Bulletin XXIX, 5 (2004).
5. Fontaine L. *Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction*. DPEA memorandum : INSA de Lyon (2004), 115p.
6. Morel JC., Pkla A., Walker P. *Compressive strength testing of compressed earth blocks*. Construction and Building Materials 21 (2007), 303-309.
7. Pellenq R., Van Damme H. « Why does concrete set? The nature of cohesion Forces in hardened cement-based materials ». MRS Bulletin XXIX, 5 (2004).
8. Van Damme H. *L'eau et sa représentation*, in O. Coussy & J. ‐ M. Fleureau (ed), Mécanique des sols non saturés, Paris: Hermès – Lavoisier (2001), 390p.
9. Vernet C. P., *Ultra-durable concretes : structure at the micro- and nanoscale*. MRS Bulletin XXIX, 5 (2004).
10. Viallis-Terrisse H. *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. PhD thesis, UFR Sciences et Techniques, Université de Bourgogne (2000).

ANNEXE 21

article 2 pour la conférence CIB-W107 (Hanoï, nov. 2011)

Building material based on earth and plant particles

Laurent ARNAUD, Cécile BARRAS

ENTPE, DGCB CNRS, Rue Maurice Audin, 69518 Vaulx-en-Velin Cedex, France

Abstract

Request is today growing for sustainable building materials and competitive technically. The paper presents is an innovative material based on crude earth and plant particles (shiv are particles obtain from hemp stem). Crude earth is a material used historically to build building (adobe, bricks, …) : it is well-known for its mechanical qualities, thermal inertia (density $\rho \approx 2000\ kg/m^3$) and high thermal conductivity ($\lambda \approx 2$ W/m.K). This is a material, available everywhere at very low costs. However, its microstructure is characterized by a very low permeability which makes it very sensitive to water. On the contrary, shiv is characterized by high porosity and low density ($\rho \approx 110\ kg/m^3$) and consequently low thermal conductivity ($\lambda \approx 0{,}05$ W/m.K).

Mixtures combining crude earth and shiv are presented, the mass content of shiv ranging in between 5 to 30%. It is shown that the main parameters for these mixtures are physical characteristics, drying process, mechanical parameters (modulus, strength resistance, Poisson's coefficient) and thermal parameters (specific heat coefficient and thermal conductivity). For insistence, the addiction of 10% in mass of shiv results in a 50% decrease for the dry thermal conductivity.

Introduction

The use of earth as building material is not new: numerous buildings exist over all continents. In the context of sustainable development, such raw material offers the following qualities : very low carbon footprint and embodied energy, availability everywhere, thermal inertia related to its density, water sensibility, absence of toxicity, diversity of techniques which allows to adapt it to different types of building and to different geographies and interesting aesthetic aspects, … (Fontaine, 2004).

Nevertheless, the earthen construction is known as a porous medium with thin porosity and very low permeability. So, often, water for earthen construction is described at the same time as the cement of the material but also as a problem since the drying process is long and difficult and water results in increasing the thermal conductivity.

The idea of using plant materials in the construction industry is not a recent one too. It is still not uncommon for old walls coated with lime in which hemp straw has been embedded. With the arrival of new plastic materials, however, these rendering techniques have gradually fallen into disuse. The hemp particles called shiv (the non-fibrous fraction of the hemp stem) are used today in the building field as filling material of a load-bearing structure or as ready-made units or also as coating of wall. Its carbon footprint is negative (storing of CO_2).

The aim of this paper is to present the first results obtained mixing together earth and shiv. The idea is to combine the mechanical behaviour of earth to the properties of shiv (sensitivity to vapour, permeability and thermal insulation (Arnaud et al., 2006). As a first approach, we chose three earths and various mass content of shiv ranging in between 0 and 30%. This paper

presents the mechanical and thermal performances of these various mixes (Barras, 2010).

Materials

Soils: Seven natural soils have been considered and only three are used in the study. The first one (called Pisé) was extracted from a carrier in Dauphiné (France). This soil is suitable for rammed earth construction. The second soil is a red african soil (called Rouge) with a significant proportion of iron oxides, and the last one, FAC (finest argilo-limestone grade) is produced by a quarry of calcareous materials (see Fig. 1).



Fig.1: Photographs of tested soils in this study

They are first been characterizd by means of the following tests : water content, sieving test, clay content test, Atterberg limits and optimum proctor.

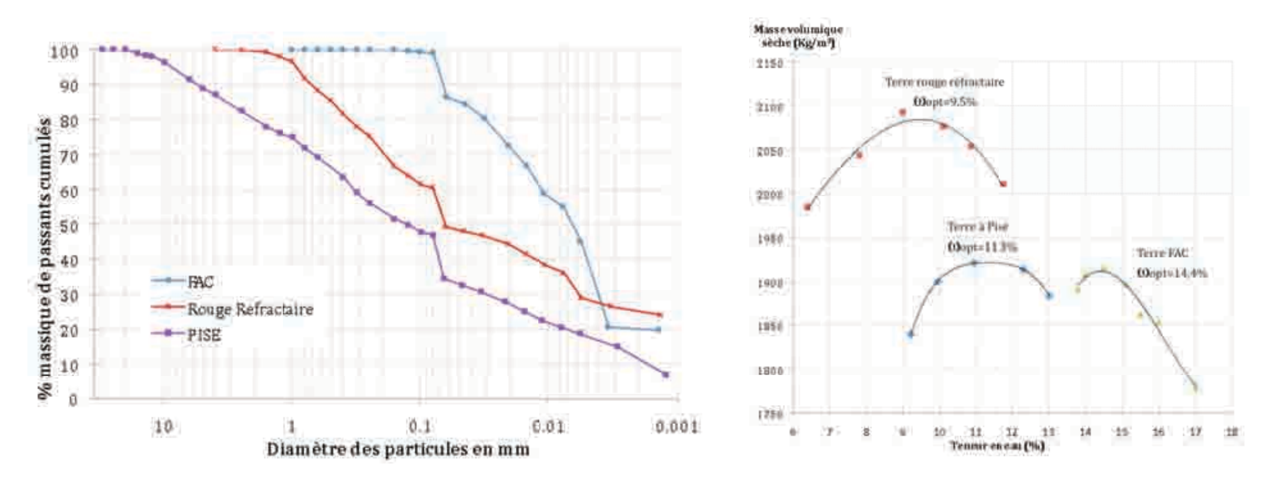


Fig.2 : Soils characterization, sieves grading (left side) and Proctor curve (right side).

Studied soil	Liquid limit (water content, %)	Plasticity limit (water content, %)	Plasticity index
Terre à Pisé	28,9	23,1	5,8
Terre rouge réfractaire	49,1	22,4	26,7
Terre FAC	36,8	20,9	15,9

Table 1: Experimental détermination of Atterberg limits.

Shiv : They have been mixed with shiv, plant particles that are made up of linked hollow cylinders which allow sap to circulate in the stem. These morphological characteristics confer

to the shiv an important porosity. (Ceyte, 2008) shows the existence of two characteristic sizes: pores of small sizes (about 70µm of diameter) and pores of bigger sizes (400µm). When the hemp is cut and put to dry, this network of capillaries fills with air (one particle contains 78 % of air). For shiv in bulk, air represents 92 % of the total volume. These characteristics explain the weak specific gravity of the particles which is in the order of 320 kg / m^3. Due to not very dense arrangement, the density of shiv is around 130kg / m^3.



Fig.3: (Left to right) Hemp plant, dry stalk, shiv in bulk and porous particle observed with microscope and tomography image (MATEIS Laboratory – INSA Lyon FRANCE)

Experimental details



Fig.4: (Left to right) Mixing process of raw materials and realisation of samples with the Proctor device.

Once the three soils were characterized, a series of samples was fabricated from the mixture of earth-hemp (Fig. 4). The introduced proportion of raw materials is calculated in mass percentage. For every soil, the following mix proportions were tested: 100 % soil 0 % shiv, 99 % - 1 %, 95 % - 5 %, 90 % -10 %, 85 % - 15 %, 80 % - 20 %, 70 % soil and 30 % shiv.
Earth and shiv were first blended, then the water needed was progressively added. Mixture was then mixed for 4 minutes. It is to note that the 3 soils did have the same initial water contents : $\omega_{0\ FAC}$: 0,7%, $\omega_{0\ PISE}$: 16,5% and $\omega_{0\ ROUGE}$: 6%.

Two types of cylindrical steel moulds were used : a mould CBR of 15,2 x 11,6 cm (diameter x height) and a mould called 16x32 cm (diameter x height) The protocol used for the mix compactness is the same that used for Proctor tests.

From a physical point of view, we observe that adding shiv in soils results in decreasing significantly density, and more precisely, a proportion of 30 % of shiv allows to divide by three density of earth. It will be a question of assessing impact on the mechanical behaviour of the material (Fig. 5).

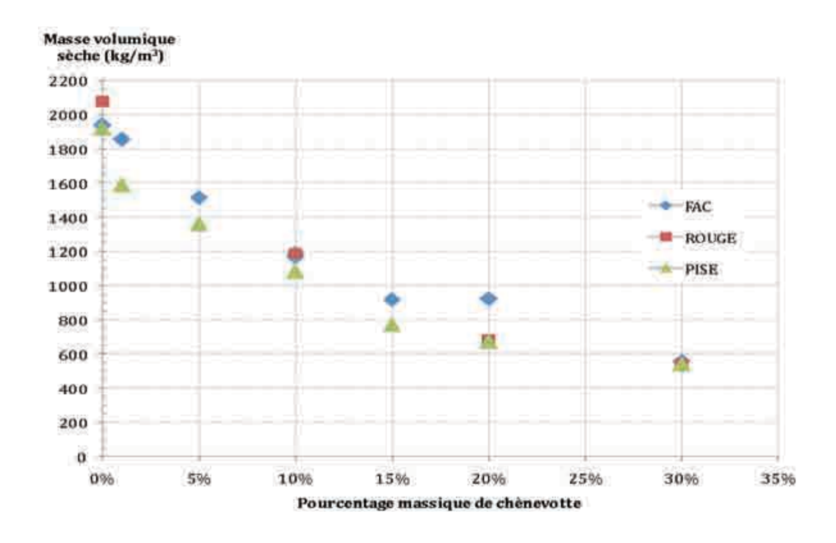


Fig.5: Density vs shiv content (same process for the fabrication of samples).



Fig.6 : Effect on mixes of the initial water content (same process)

It has been noted that the initial water content influence the ability of soils to be mixed easily and also to embed the plant aggregates. Higher contents lead more homogeneous samples as it can be noted Fig. 6.

Proctor optimum

Once the feasability of the mix was proved, the optimum Proctor has been determined for the mix with the following shiv mass contents of 10 %, 20 % and 30 %. We used the cylindrical steel mould of type CBR - 15,2X 11,6 cm. This new series of samples serve for the measurement of mass variations during the drying process.

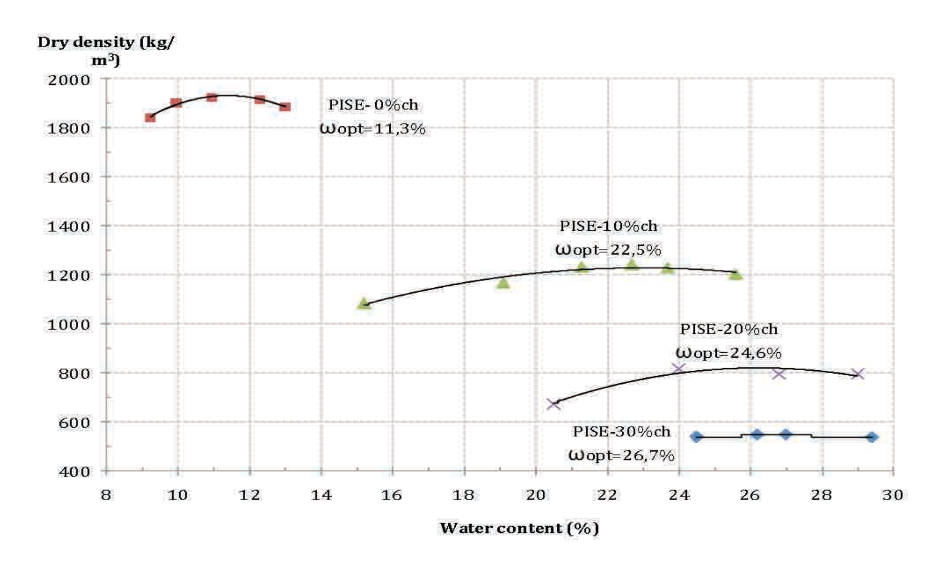


Fig.7 : Example of Proctor curves for the mixes based on PISE with increasing shiv content.

We note first of all that the content of optimum water augments with shiv content (Fig. 7). The plant particles being very sensitive to water, they monopolize a party of free water in mixture: more water is needed for the arrangement of aggregates in the mix during the compaction process.
With the increase of shiv content, whatever the content of water is, dry density of the material varies in weak proportions. For example, the optimum Proctor for mix with 30 % of shiv is not a peak and consequently not so apparently identifiable. This is a significant advantage as compared to conventional earth : the optimum mix accepts wide range of water content.

Mechanical performances

For each mixes and shiv proportions 0, 10, 20 and 30 %, mechanical tests have been performed under compression loads, so as to determine the main mechanical parameters : Young's modulus (E), Poisson coefficient (ν) and compression strength resistance (Rc).
A constant speed of 1 kN / min is used for the load. For the analysis of mechanical behaviour, cucles of load/unload are applied to the same sample, the reached level of stres are the following ones: 0,11MPa, 0,27MPa, 0,44MPa, 0,55MPa, and 0,88 MPa.

The material exhibits an elastic behaviour in the first stage. As a result, the Young's modulus is defined as the slope at the origin of the stress-strain curve. Nevertheless, we observe for higher loads, an elasto plastic behaviour : unload curves are not superimposed with load ones. The results of modulus, compressive strength resistance are summarized in the tables below :

This first study enabled us to assess the order of magnitude of the main mechanical parameters for the various mixes tested (E, ν, Rc). In a general way, the Poisson coefficients measured remain very weak in the order of 0.03.



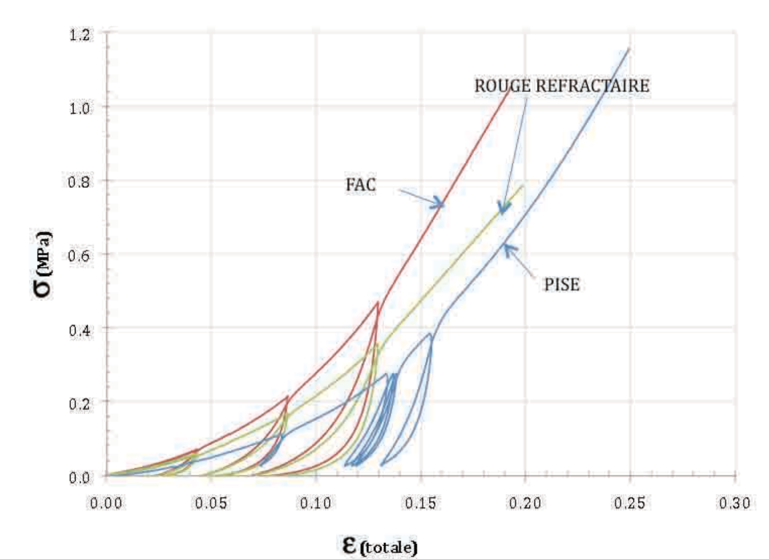


Fig.8 : Compression strength test, device (left side) and typical results (right side)

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	σ [illegible]	ε [illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

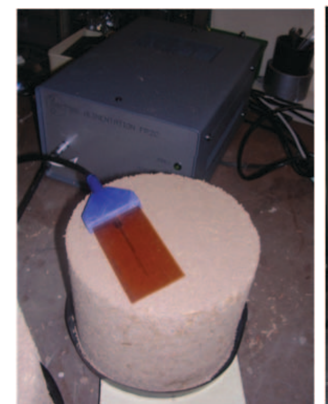
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

Table 2 : Mechanical parameters measured experimentally, compressive strength (left side) and parameters for mixes based on Pisé (right side))

The comparison between the various mixes show the impact of shiv on the mechanical behaviour of earth (Tab. 2):

- modulus decreases with an increase of plant aggregates (that are compressible),
- they allow important vertical strain (up to 20 %), without breaking,
- with the increase of shiv content, the différences between the three siols considered is decreasing, so the influence of plant aggregates dominates on that of earth,
- the impact of soil grading is then considerably reduced.

Thermal conductivity



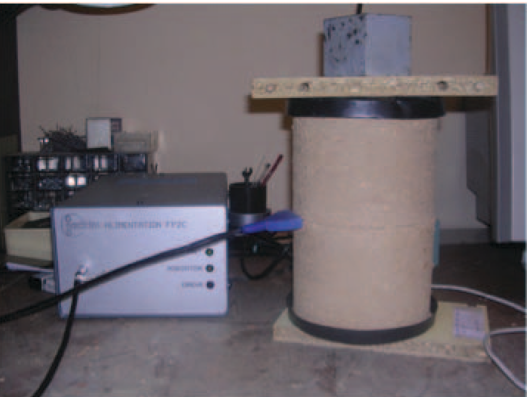


Fig.9: Thermal conductivity device based on temperature shock (fluxmeter)

The main interest of the study arises from the measurement of thermal conductivity (see device and sample Fig. 9). Shiv has been shown as an excellent material for thermal insulation since it is constitute by very thin porosity in which air is trapped. Shiv in bulk presents a thermal conductivity of about 0.06 W/mK.
On the contrary, the tested soils are characterized by a “high” thermal conductivity due to the density of the material. The usual value is higher than 1 W/mK whatever is the soil.

Mixed together with shiv, the effect is clear: for dried samples, a 10 % addition in shiv diminishes the thermal conductivity value by three. When the addition reaches 30 % in mass, then the initial dry thermal conductivity is divided by a factor 10 !

When the material is wet, the same effect is noted. Fig.10 presents the measurement for sample stabilized under constant conditions of temperature 20°C and relative humidity at 50 %.

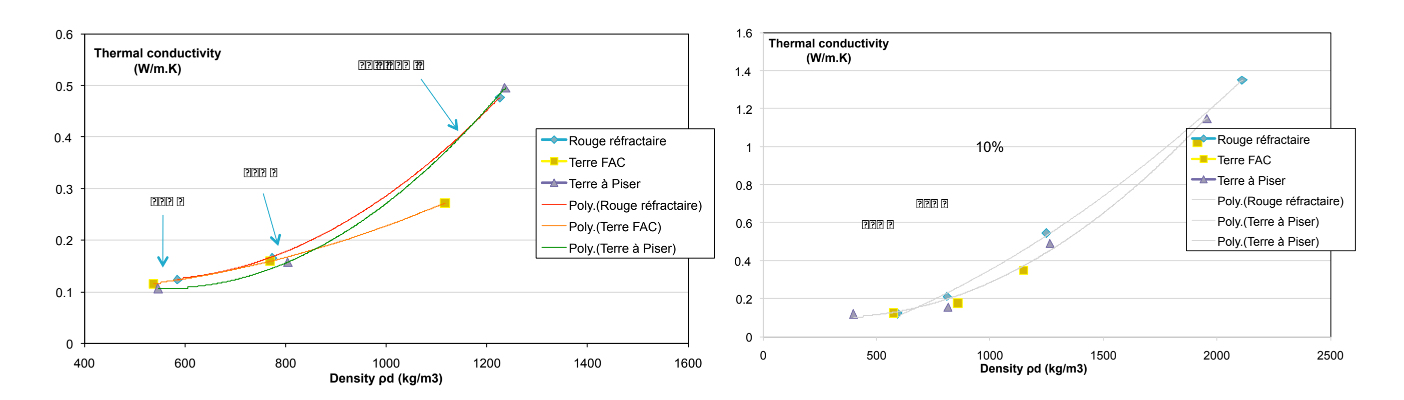


Fig. 10: Thermal conductivity measured on samples of soil shiv mixes, for dry material (left) and under various relative humidity conditions(right)

Conclusions

These preliminary tests on mixes of shiv and soils enables to validate the interest for the design of sustainable and technically high performance building material. The feasibility is now obtained for mixes containing up to 30 % of shiv in mass.
The effects of this addition are significant on mechanical behaviour as well as on the thermal performances.

According to the effects on mixes, the use of shiv leads to increase the range of initial water content: due to the compressibility of plant particles, the shape of the Protor curve change from narrow to wide as function of the shiv content.
For the mechanical behaviour, shiv confers to soils softness and a higher ability to be stressed. Compacted samples exhibit an elasto-plastic behaviour and the maximum level of strain is increased with the presence of shiv.

Finally, the dramatic effect of the addition is observed on thermal conductivity. Due to the porosity of hemp particles filled with air, the thermal conductivity is divided by a factor 3 for only 10 % of added shiv and by a factor 10 for 30 % added as compared to the initial value of earth (from 1 to 0,11 W/m.K).

On going work deals with the sensitivity to vapour of these mixes and more precisely with the hygrothermal behaviour of earth/shiv mixes.

References

Arnaud, L., Cerezo, V. and Samri, D. (2006) "Global approach for the design of building material containing lime and vegetable particles", in: The 6th International Symposium on Cement and Concrete, Xi'an, China, 1261-1265.

Arnaud L., Cerezo V. (2001) Qualification physique des matériaux de construction à base de chanvre. Rapport final de recherche CNRS 0711462, Lyon : ENTPEDGCB- URA, 102p.

Barras, C. (2010) *Analyse du cycle de vie de : Compounds thermoplastiques chargés fibres de chanvre et Mur en béton de chanvre banché sur ossature en bois*, Technical Report (in French), INRA Lille.

Cerezo, V. (2005) *Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales : approche expérimentale et modélisation théorique*, Ph.D. thesis (in French), MEGA INSA de Lyon.

Doat P. et al. "Construire en terre". *Paris, éditions alternatives et parallèles*, 1979

Fontaine L., «cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction".*DPEA terre –Ecole d'architecture de Grenoble* 2002-2004 ; 118 p

Glé, P., Gourdon, E. and Arnaud, L. (2011) "Acoustical properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity", *Applied Acoustics*, 72(5): 249-259.

Houben H., Guillaud H., "Traité de construction en terre", CRAterre Ed. parenthèses 2006

ANNEXE 22

article 1 pour la conférence TERRA 2012 (Lima, avril 2012)

POURED EARTH AS CONCRETE

Lionel RONSOUX, Mariette MOEVUS, Yves JORAND,
Sandrine MAXIMILIEN, Christian OLAGNON
MATEIS, INSA-Lyon – Bât. B. Pascal, 5° étage
20, av. A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex – France
lionel.ronsoux@insa-lyon.fr, mariette.moevus@gmail.com, yves.jorand@insa-lyon.fr,
sandrine.maximilien@insa-lyon.fr, christian.olagnon@insa-lyon.fr

Romain ANGER, Laetitia FONTAINE
CRAterre - Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble
60, Avenue de Constantine - BP 2636 - 38036 Grenoble Cedex 2 - France
romain.anger@grenoble.archi.fr, laetitia.fontaine@grenoble.archi.fr

Theme 6: Research in Materials and Technology for Conservation and Contemporary Architecture
Keywords: poured earth, clay concrete, grain packing, clay dispersion

Abstract:
In order to pour an earthen material in a liquid state, as a concrete, technologies used by concrete and ceramic industries can be transferred to the field of earthen construction. Two different methods should be employed simultaneously. The first relates to theories of grain packing that have led to models of Apollonian packing and spaced packing, commonly used for the development of cement concrete (ultra high performance concrete and self-leveling concrete). It concerns the optimization of the granular skeleton of natural materials. The second relates to the dispersion of the colloidal fraction of earthen materials. In natural soils, clays are organized as porous aggregates composed of several tens of particles. These aggregates trap water that is not used to liquefy the mixture. The dispersion of these aggregates, releasing this interstitial water, liquefies the earthen material without adding water. This dispersion is obtained by adding a small proportion (on the order of a few tenths of a percent by mass relative to the dry material) of deflocculating agents such as those commonly used for the development of industrial ceramics. The combined action of these two methods leads to a solid material that does not crack while drying, and can easily be implemented at a viscosity comparable to that of vibrated concrete with the same tools than those employed by the concrete industry (cement mixer, shuttering, vibrating needle). This new technique is particularly suited for the implementation of slabs and other horizontal surfaces, and also for vertical walls.

1 INTRODUCTION

Earthen construction provides a number of advantages: local raw materials, low energy manufacturing, interesting hygrothermal behaviour. However, for a more extensive use, it can sometimes be necessary to optimize the manufacturing process or to improve the mechanical behaviour of this material as well as its durability.

For 2000 years, earthen construction techniques have hardly changed. However, at the scientific level, the various constituents of earth (aggregates, clay and water) have provided some of the most innovative subjects of scientific investigation of the last twenty years. Compared with dry and wet granular media (Bocquet et al., 1998), earth brought an additional level of physicochemical complexity at the finest scale of clays (Van Damme, 2001). The emergence of nanoscience and the physical chemistry of colloids and interfaces will undoubtedly contribute to the understanding of phenomena occurring in these materials: what is the nature of the forces responsible for the cohesion of particles? What is the role of surface interactions between the clay particles in the viscoelastic and rheological behaviour of the saturated material? What is the role of capillary water in the cohesion of earth?

These scientific questions arise for other materials such as, for example, cementitious materials (Pellenq and Van Damme, 2004). Indeed clays present many similarities with the calcium silicate hydrate, the main cement hydrate (Viallis-Terrisse, 2000). From the technological and industrial points of view, outstanding advances also prepare a favorable ground for a more innovative use of earth materials. For instance, the enhanced properties of self-compacting and self-leveling concretes are partly due to the use of cement dispersing agents and a better distribution of the granular packing (Vernet, 2004, Flatt et al., 2004). Similarly, in the field of industrial ceramics, effective dispersants and binders are used for shaping before firing.

The improvement of the properties of earthen materials can benefit from expanded research and findings applicable to industrialised materials. Following this idea, we applied the two main advances cited before (optimisation of granular packing and use of dispersing agents) to earthen materials.

The purpose of this paper is to present the first experimental results obtained through this research program. The effect of dispersing agents on the rheological behaviour of soil suspensions is presented. Then mortars are prepared and characterised by uniaxial compression tests. The results show that the use of dispersing agents leads to higher fluidity and compressive strength.

2 MATERIALS AND EXPERIMENTS

2.1 Soil

Natural soil from a quarry in Dauphiné (France) has been used in this study. This soil is suitable for rammed earth construction. It was sieved at 100µm. The particle size distribution is presented in Figure 1. A mineral analysis by X-ray diffraction mentions the presence of the following elements: quartz, clays (illite and muscovite) and alkali compounds (albite and microcline). The specific density has been measured with a helium pycnometer: 2.61 g/cm^3. The soil is stocked at ambient temperature and ambient hygrometry in the laboratory.

Standardized siliceous sand, with a specific density of 2.65 g/cm^3, is used to prepare mortars and compressive samples. Its particle size distribution is presented in Figure 1.

2.2 Additives

Two polymer additives have been selected in this paper for their dispersing effect: (1) Na-HMP: sodium hexametaphosphate $Na_6O_{18}P_6$, and (2) PAA: sodium salt of polyacrylic acid $(C3H4O2)_n$ with a molecular weight of 2100 g/mol. Both of them are widely used in the ceramic industry for their dispersing and deflocculating properties.

The dispersing mechanisms that can be expected by using such additives are the following: adsorption of the molecules at the surface of clay particles, electrostatic repulsion between the particles with adsorbed molecules, steric repulsion between the chains of macromolecules adsorbed on clays (Lewis, 2000, Fontaine and Anger, 2009). These electrostatic and steric forces keep the particles well dispersed.

Dispersant adsorption is highly dependent on the electrostatic interactions between the dispersant and the clay particle surface. Thus the surface chemistry of the solid phase and the solution properties of the polyelectrolyte are important parameters, and these

parameters depend on the pH and the ionic strength of the solution. These considerations oblige to work properly in well-defined laboratory conditions, using pure water with controlled quality, in order to observe reproducible results.

2.3 Rheological characterization of dilute suspensions

Some of the authors of this paper have shown interest in the rheological approach to understand the physico-chemical mechanisms involved in the implementation of earth in a plastic state (Anger et al., 2009). The same approach is used here to characterize the effect of dispersants on the rheological behaviour of earth.

As it is expected that these polymers will interact only with the finest particles, we chose to work on suspensions containing only the soil fraction smaller than 100µm. It is also expected that the action of the polymers will be exacerbated in a dilute suspension rather than in a concentrated paste (mud). Thus, we decided to study the relationship between the rheological behaviour and the polymer content on dilute suspensions containing a 36% vol. of solid particles in water.

We start by preparing a large batch of dilute suspension of earth. Some reverse osmosis water is stirred in a beaker with a magnetic shaker. The earth is sifted and slowly poured into the vortex of water. When all the earth has been added, the beaker is covered with a plastic film to limit evaporation. The suspension is stirred for 24 hours.

After 24 hours, several 80 mL samples are prepared with different concentrations of dispersant: 0%, 0.05%, 0.2%, 0.5%, 0.8%. These mixtures are stirred again for 5 minutes for homogenization, and then characterized by rheology.

Rheological characterization is carried out with a co-axial viscosimeter Haake VT500. The liquid suspension is introduced between the two coaxial cylinders of the viscosimeter. The external cylinder is fixed and the internal cylinder can rotate either at a constant rotation speed (Ω) or at constant shear stress (τ). The shear rate γ' (or gradient of speed inside the fluid) is directly proportional to Ω.

The shear rate is increased from 0 to 1000 s^{-1} within 2.5 min, maintained constant during 30 s, then decreased to 0 s^{-1} in 2.5 min. We obtain a rheogram, in other words a diagram showing the shear stress versus the shear rate of the suspension analyzed. The studied supensions behave like Bingham plastic liquids, and their rheogram can be described by the Bingham relation which is a two-parameter model :

$$\tau = \tau_S + \eta_{plast} . \gamma'$$

where τ_S is the yield stress below which the fluid cannot be sheared, and η_{plast} is the plastic viscosity : the lower it is, the easier is to shear the liquid, once the threshold is exceeded. The weaker these parameters are, the more fluid the suspension is.

The rheological behaviour is determined on the basis of the descending rheogram. Such a procedure allows the samples to be characterized in the same agitated state. Two measures are performed for each sample to verify that the measure is reproducible and that the suspension is not altered during the experiment.

2.4 Optimisation of particle size distribution

Earthen materials used for construction are commonly described according to their granulometry: an earth may be qualified as sandy, fine, rocky, silty, clayey, etc. Each earth is a mix of grains with different sizes and the proportions change from one earth to another.

The packing of solid particles is of essential importance to the understanding of granular materials used in different size classes and related problems which appear in many fields of science and industrial processes, such as in civil engineering or ceramics.

A proper packing of grains is really important, first of all to improve the placement of the material, reduce shrinkage, facilitate the drying process and secondly to improve its final properties like its compressive strength or abrasion resistance. The optimization of particle size distribution (PSD) is the way to achieve a good packing.

In cement concrete, ingredients with a wide range of PSDs are combined. Therefore, different approaches can be found for the composition of concrete mixtures. Many authors have worked on this topic since the 1900s and have offered various solutions. The mix design concept discussed here and applied to earth consists in the proportioning of different grain sizes to formulate a continuously graded material. This idea is realized by the formulation of a mix using the equation of cumulative volume fraction from Andreasen:

$$CPFT = (D/D_{max})^q \qquad (1)$$

with CPFT being the "Cumulative Percent Finer Than", D being the particle size, D_{max} being the maximum particle size and q being the distribution moduli.

Particle size distributions for the fine fraction of Dauphiné soil, the siliceous sand and the mortar mix for mechanical characterization are summarized in the Figure 1.

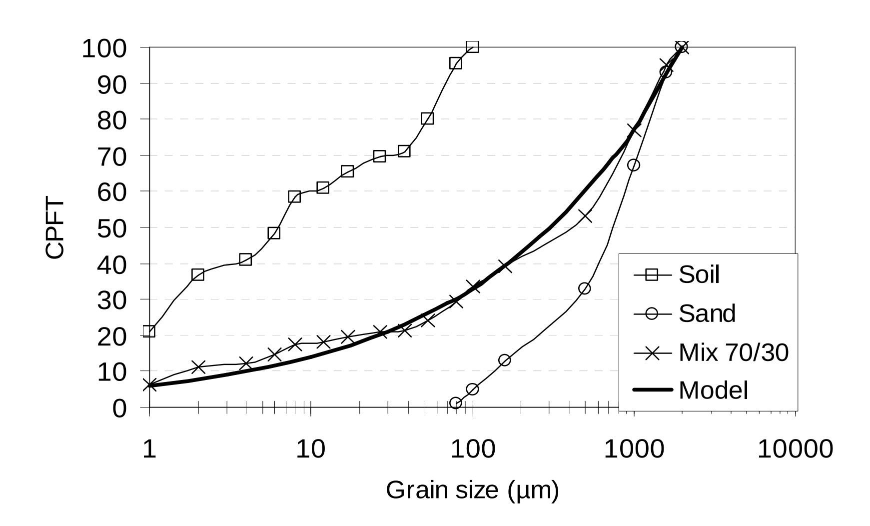


Figure 1 Particle size distributions

The mortar mix elaborated to produce samples for compressive tests is based on soil fines and standardized siliceous sand. In order to obtain a very good particle packing, the proportions of each constituent are defined in accordance with Andreasen's model. This model, one of the most commonly used in the field of ceramics, indicates a

distribution moduli between 1/3 and 1/2 to reach the best packing (Dinger, 2000). Our mix shows a good fitting with the distribution corresponding to q=0.37, noted “Model” in Figure 1. This mix corresponds to 70% in weight siliceous sand plus 30% soil fines. In this particular case, proportions in weight are equivalent to proportions in volume due to the close specific densities of raw materials.

2.5 Uniaxial compressive tests

Conventional mechanical tests concerning building materials remain simple and usually measure only one characteristic. The uniaxial compressive test is very common, but the majority of compressive strength values given in the scientific literature are inaccurate because the sample is not loaded in purely uniaxial compression (Fontaine, 2004, Morel, 2007, Mollion, 2009). If the compressive test is perfectly carried out, with no restraint from the machine plates and with direct strain measurement during the test, the intrinsic behaviour of the material can be assessed accurately.

To achieve this, we must overcome the edge effects induced by the friction between the sample and the compression plates. It is also necessary that the surfaces of the sample be parallel and smooth. Therefore, in this study, great care has been taken in the preparation of samples and the execution of compression tests.

Three different mortars are prepared with the soil/sand mix, with the optimised particle size distribution presented before: (1) reference mortar without dispersing agent, (2) with PAA, (3) with Na-HMP. The polymer content introduced in mortars (2) and (3) is equal to 0.5% in weight compared to the mass of fine soil. This quantity has been chosen on the basis of the rheological results presented below.

The fine particles are first mixed with freshly filtered reverse osmosis water and the dispersant. The preparation is mixed for 1 hour in a mortar mixer, then packed in a sealed bag. It is then kept for 24 h at 20°C. Then this mixture is again introduced into the mixer and the standard sand is incorporated. The mortar is mixed for 5 min at low speed and 5 min at high speed. The amount of water is adjusted to obtain a similar consistency for the three mortars. This consistency corresponds to a spread of 15.5 cm after 15 shocks on a standard shock table.

Cylindrical samples (diameter 30mm, height 55mm) are prepared by casting the preparation with shocks to help the material to spread. The samples are demoulded after 24 hours and left to dry at room temperature in the laboratory.

A fine earthen mortar is applied after one week on the surfaces of the cylinders to obtain very smooth and parallel surfaces. The samples are placed in a climatic chamber (20°C and 50% relative humidity) until constant mass is reached, typically within a few days.

The uniaxial compression tests are performed on an INSTRON 8562 electromechanical machine. A roller is placed above the specimen to make up for parallelism defects. Oiled plastic wrap is placed between the specimen and each compression steel plate, in order to reduce friction. A LVDT sensor +/-10mm measures the displacement between the compression plates. An extensometer (gauge length 25mm) is placed directly in contact with the specimen and measures the deformation in the central portion of the sample, where the stress field is homogeneous.

3 RESULTS

3.1 Rheology

Viscosity measurement results for Dauphiné soil suspensions are presented below on Fig.2 and Fig.3. The effects of Na-HMP and PAA on the viscosity of the suspensions are very similar. The optimum polymer content is 0.5% for both additives. The plastic visosity is divided by 3 with both dispersing agents, which represents an important reduction of viscosity. The yield stress is drastically reduced with small amounts of additives, about 0.5% in weight. This drastic reduction of yield stress indicates that the suspensions which exhibit a shear thinning behaviour without a dispersing agent, operate a huge change and exhibit, at the optimum of the dispersing agent, a behaviour close to a newtonian fluid. These important reductions of both rheological parameters at the same water content result in a real difference in the fluidity of the suspensions.

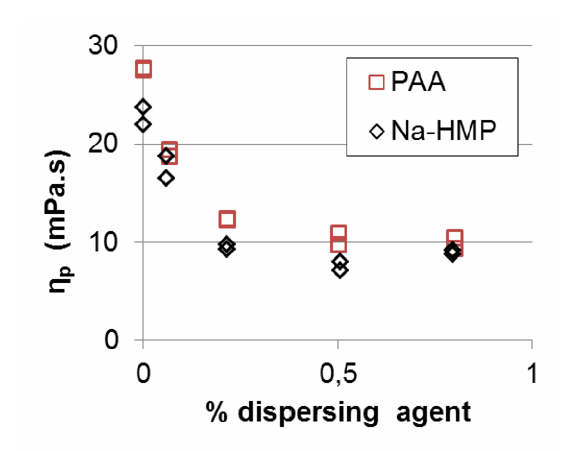


Figure 2 Plastic viscosity of suspensions with 36% vol. fraction of soil.

Figure 3 Threshold shear stress value of suspensions with 36% vol. fraction of solid particles.

This remarkable similitude between the effects of both additives on the earthen suspension studied here suggests that the mechanisms of dispersion involved are very similar. This was not expected at such a high level due to the complex nature and numerous different constituants in the fine fraction of Dauphiné soil.

These rheological results are of great interest for the future. They show the potential of possibilities to transfer the physico-chemical knowledge from other fields involved with the very fine particles.

3.2 Mechanics

The three mortars presented above were characterized in uniaxial compression. Fig 4. shows that the curves obtained for the four samples from the same series are very reproducible. This helps to validate the quality of the tests done.

The results from the compression tests performed on the three materials are given in Tab.1, and the Fig.5 shows the effect of the two dispersants used on the water content w_{init}, the dry mass ρ_{dry}, and the compressive strength f_c. In this figure, the values are normalized to facilitate comparisons. We see that the addition of PAA or of Na-HMP allows reducing the amount of water necessary for the implementation of earth mortars, at a defined consistency. It also shows that the dry density is slightly increased by the

addition of the dispersant. The most striking result is the strong increase in terms of compressive strength: it is multiplied by 1.8 for the mortar containing PAA, and by 1.6 for the mortar containing Na-HMP, as compared to the reference mortar.

Such an increase in resistance cannot be due only to the very small increase in density. It is very likely that the use of dispersants leads to a different microstructure, with a more homogeneous distribution of pores and a better organization of clay platelets, for example. Microstructural characterizations are being made to better understand the origin of this phenomenon.

These first results seem very promising. They open an interesting path for the implementation of unstabilized earth concretes, without the need for a hydraulic binder.

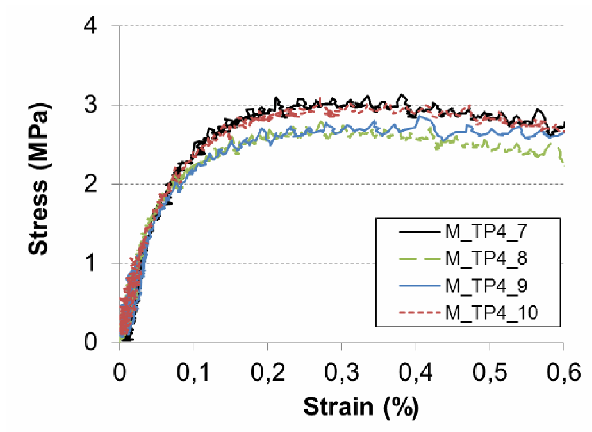


Figure 4 Uniaxial compressive behaviour of earthen mortars without dispersant.

Figure 5 Effect of dispersing agents on macroscopic properties.

	dispersing agent	number of samples	w_{init} (%)	ρ_{dry} (g/cm^3)		f_c (MPa)	
				mean	std	mean	std
M_TP4	no	4	15.1	2.002	0.006	2.97	0.17
M_TP5	0.5% PAA	5	13.2	2.061	0.017	5.62	0.23
M_TP6	0.5% Na-HMP	5	12.4	2.062	0.015	4.81	0.16

Tab. 1 Results of the mechanical characterizations of earthen mortars

4 CONCLUSION

The goal of the study presented herein is to transfer some of innovations from the fields related to cementitious materials and industrial ceramics and apply them to earthen construction. First, the authors optimized the granular packing of their soil so as to obtain a solid material with low porosity. Then, they characterized the influence of dispersants on the soil's rheological and mechanical properties.

Experimental results show on one hand that the use of very small amounts of polymer dispersants can greatly reduce the viscosity and yield stress of dilute suspensions of soil. In the case of an earth mortar with a granular optimization, this results in a lower amount of water needed for its implementation, to obtain the desired consistency. Thus, the addition of a dispersant could help reduce the drying time for an earth concrete. On the other hand, the mechanical characterization of earth mortars shows that the

addition of a dispersant can greatly increase the compressive strength of earth. This result is particularly interesting because it opens new ways to explore and achieve unstabilized earth concretes, with a resistance that could match the mechanical properties of earth concrete stabilized with a hydraulic binder, without affecting the hydro-regulating properties of natural earth.

Bibliography

Anger R., Fontaine L., Houben H. (2009), *Influence de la teneur en sel et du pH sur la plasticité du matériau terre*. Mediterra 2009, 1ère Conf. Méditerranéenne sur l'Architecture de Terre.

Bocquet L., Charlaix E., Crassous J., Ciliberto S. (1998), *Moisture induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation*. Nature 396, 6713.

Dinger, D.R. (2000), *One dimensional packing of spheres*, Part II. Am. Ceram. Soc. Bull., 83-91.

Flatt, R.J., Martys, N., Bergström, L. (2004), *The Rheology of Cementitious Materials*. MRS Bulletin XXIX, 5.

Fontaine, L. (2004), *Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction*. DPEA memorandum : INSA-Lyon, 115p.

Fontaine, L., Anger, R. (2009), *Bâtir en terre : du grain de sable à l'architecture*. Ed. Belin, 224p.

Lewis, J.A. (2000), *Colloidal Processing of Ceramics*. J. Am. Ceram. Soc. 83 [10], 2341–59.

Mollion, V. (2009), *Etude du comportement mécanique du pisé*. Master report, ENTPE, 115p.

Morel, JC., Pkla, A., Walker, P. (2007), *Compressive strength testing of compressed earth blocks*. Construction and Building Materials 21, 303-309.

Pellenq, R., Van Damme, H. (2004), *Why does concrete set? The nature of cohesion Forces in hardened cement-based materials*. MRS Bulletin XXIX, 5.

Van Damme, H. (2001), *L'eau et sa représentation*. In : O. Coussy & J.□M. Fleureau (ed), Mécanique des sols non saturés, Paris: Hermès – Lavoisier, 390p.

Vernet, C. P. (2004), *Ultra-durable concretes: structure at the micro- and nanoscale.* MRS Bulletin XXIX, 5.

Viallis-Terrisse, H. (2000), *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. PhD thesis, UFR Sciences et Techniques, Université de Bourgogne.

ANNEXE 23

article 2 pour la conférence TERRA 2012 (Lima, avril 2012)

HYGRO-THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF EARTHEN MATERIALS FOR CONSTRUCTION: A LITERATURE REVIEW

Mariette MOEVUS, Romain ANGER, Laetitia FONTAINE
CRAterre - Ecole Nationale Supérieure d'Architecture de Grenoble
60, Avenue de Constantine - BP 2636 - 38036 Grenoble Cedex 2 - France
mariette.moevus@gmail.com, romain.anger@grenoble.archi.fr,
laetitia.fontaine@grenoble.archi.fr

Theme 6: Research in Materials and Technology for Conservation and Contemporary Architecture
Keywords: earthen materials, hygro-thermal properties, mechanical properties, literature review

Abstract:
Although earth has been used for construction for millennia and is still one of the most widely used building materials in the world, it is still difficult to find reliable values for the hygro-thermal and mechanical properties of earthen materials. Only little scientific research has been conducted on this material compared to the huge literature available concerning cementitious materials. Considering the literature available on earthen materials, a majority of studies deal with cement or lime stabilized earth for compressed earth blocks or rammed earth, and less has been done about natural unstabilized earth.

The only existing comprehensive overview on the hydro-thermal and mechanical properties of earthen materials was authored by CRAterre-ENSAG and published 25 years ago. Now, for the second time in its thirty years of existence, CRAterre-ENSAG has undertaken the task of re-actualizing this synthetic knowledge by writing a comprehensive review of the existing literature on the subject, thanks to the CRAterre laboratory documentation centre, which is the most complete source of information on earthen construction and architecture in the world (more than 20.000 references).

In the present work, we intend to compile the most reliable experimental data on the hygro-thermal and mechanical properties of natural earth. We will inventory the performances determined by several research teams for rammed earth, compressed earth blocks, adobe, cob and mortar. We will discuss the reliability of the experimental techniques used. We will provide an overview on the state of knowledge concerning the different properties as well as on the lacking data. Finally, this literature review will also give some orientations for further scientific research.

1 INTRODUCTION

Building with earth requires that artisans have a very good knowledge of the material. Yet, there is limited scientific knowledge of the material. While builders develop their knowledge on the field, through direct experience, engineering consulting firms are hampered by a lack of reliable data regarding the properties of earth. Norms and standards for earth construction are few, partial and often deal with CEBs, stabilized with cement.

However, there are many other reliable construction techniques involving earth materials that do not require the use of mineral stabilizers, as demonstrated through centuries-old examples such as the buildings, mosques and skyscrapers in the towns of Ghadames, Libya and Shibam in Yemen, the castle of Baños de la Encina in Andalusia, the Mosque of Djenne in Mali, some sections of the wall of China, the tulous, large residential complexes of the Hakka in China, or more locally the many farms built with earth around the Rhône-Alpes region in France (Fontaine and Anger, 2009). These examples clearly show that it is possible to use earth for the construction of sustainable buildings.

This report is an update on the knowledge available on the hygrometric, mechanical, and thermal properties of earth, 22 years after the publication of the book of Houben and Guillaud, 1989. It deals mainly with the intrinsic properties of the material. This update is an opportunity make an inventory of knowledge and highlight the technical data gaps that could be usefully filled.

Documents and information were made available through CRAterre's documentation centre and scientific journals. Only results for which the materials and experimental protocols are described at least briefly have been included ; this significantly reduces the number of documents that were used in this survey. In addition, we were interested in non-stabilized earth exclusively, which disqualified a great portion of the scientific data available.

2 DRY DENSITY

The dry density of soil is the ratio between its mass and its volume measured in the dry state, after oven dying at 105℃. This property dep ends on several parameters, dealing mainly with grain size distribution, the volume and nature of the binding phase, the water content involved in the implementation of the earth materials, and the energy involved in compaction in earth materials compacted for building purposes.

Taking into account the values found through different document sources, we suggest to distinguish two families of techniques for the implementation of earth, leading to different properties of the earth material when dry: implementation by compaction (rammed earth, CEBs) or plastic state implementation (adobe, wattle and daub, cob). To these two families, a third category can be added, involving the addition of a high proportion of plant fibers (straw-earth, hemp) into the earth mix, which leads to much lighter materials. Table 1 gives typical ranges of variation in terms of the clay content, plasticity index, initial water content and dry density for these three families (Azeredo, 2005, CSTB, 2007, Bahar, 2004, Barras, 2010, Bui, 2008, Degirmenci, 2008, Goodhew et al., 2000, Goodhew and Griffiths, 2005, Heath et al., 2009, Kleespies, 1994, Laurent et al., 1984, Laurent, 1987, Mueller and Simon, 2002, Vega et al., 2011, Morel et al., 2003, Ola, 1987, Hakimi et al., 1996, Hall and Djerbib, 2004, Jaquin et al., 2009, Kouakou and Morel, 2009, Maniatidis, 2008, Olivier, 1994, P'kla et al., 2003).

Technique	Clay content (%)	Plasticity Index (%)	Initial water content (%)	Dry density (kg/m3)
Compaction	5 - 30	5 - 30	5 – 15	1600 - 2200
Plastic moulding	20 - 40	15 - 35	15 – 35	1200 - 2100
With added fibres				300 - 1200

Tab. 1 – Typical values of dry density and other parameters for earthen materials.

3 HYGROMETRIC PROPERTIES

3.1 Water content

The water content of earth is a parameter of prime importance if we are interested in the mechanical and thermal properties of the material, so it is important to know the normal water content range of earth in ambient humidity. The water content of soil at equilibrium is higher if:

- relative humidity is high,
- ambient temperature is low,

- porosity is high,
- the accessible surface area of pores is important,
- the affinity of clay and water (and therefore the activity of clay) is high,
- the sample state results from dewetting from a previous higher moisture state.

In normal conditions of temperature and pressure, with a relative humidity below 70%, the water content percentage in earth walls generally varies between 0.5 and 5%. It can be higher especially in the presence of swelling clays and aggregates containing micropores and microroughness (Hall et al., 2009, Laurent, 1986, Hansen and Hansen, 2002, Heath et al., 2009, Maniatidis and Walker, 2008, Bourgès, 2003, Holl and Ziegert, 2002).

Eckermann et al. compared vapour absorption measurements on coatings of various kinds (Eckermann et al., 2007). Although the measurements were not performed at the equilibrium moisture content, they are helpful in making qualitative comparisons between the different samples tested. It appears from this study that earth generally has a greater capacity to bind water vapor than concrete or gypsum. This large water retention capacity is linked to the porous and microporous structure of soil, but also to the physico-chemical affinity between clay and water. Swelling clays are those that have the greatest affinity to water, due to their large surface area and high cation-exchange capacity.

3.2 Shrinkage and swelling

During the drying phase, the soil undergoes a volumetric contraction or shrinkage, due to the withdrawal of water: clay platelets tighten due to the increase of capillary forces caused by the loss of water as suction increases. This shrinkage may in certain circumstances cause cracking and so it must be controlled. Conversely, when a dry soil is loaded with moisture, it expands as a result of the relaxation of capillary pressure, and the swelling of clays having a high affinity for water.

For practical purposes, it is useful for builders to know the values of shrinkage of the soil from its current state to its implementation as a building material, which is not the saturated state.

The amplitude of shrinkage is limited if:

- the water content used in the implementation of the material is low,
- the surface area and cation exchange capacity of clays are small,
- the clay content is low,
- the porosity is high (the space between the grains is not filled with binding clay phase),
- the soil contains vegetal fibres: the addition of straw is an effective way to prevent or limit shrinkage.

The presence of salts in the soil can also alter the magnitude of shrinkage (Smith et al., 1985, Bourgès, 2003). The mechanisms involved are complex and dependent on the nature of the ions present.

The shrinkage of soil from its raw state to its implementation as a building material can vary between 1 and 20%. For rammed earth, the shrinkage percentage lies in the range of 1 to 3% (Robiquet, 1983, Gray anf Allbrook, 2002, Bourgès, 2003, Bouhicha et al., 2005, Smith et al., 1985, Heath et al., 2009, Walker and Stace, 1997, Bahar et al., 2004,

Degirmenci, 2008, Hall et al., 2004, Kouakou and Morel, 2009, Maniatidis et al., 2007, P'kla et al., 2003, Vega et al., 2011).

3.3 Water vapour permeability

The permeability to water vapour in a building material allows to define its moisture exchange capacity between the inside and the outside of a building. The higher the permeability, the easier the exchange between outdoor air and indoor air. It is therefore an important property to consider regarding comfort inside the house.

For building materials, the factor of resistance to water vapour, μ, is used to characterize the permeability of a material to water vapour. It is equal to the ratio between the permeabilities of air and of the sample to water vapour. The higher the factor of resistance, the more difficult the moisture exchange between outdoor air and indoor air becomes.

For hygroscopic materials such as earth, which may fix a certain amount of air moisture, permeability increases with relative humidity. So the factor of resistance to water vapour μ decreases as the relative humidity increases. In theory, a single measure of permeability is not sufficient to fully characterize the hygrometric behaviour of earth.

For earth, μ varies between 5 and 13 and mainly depends on the pore size distribution, the nature of clays and their content. Earth has a permeability to water vapour equivalent to that of cellular concrete, lightweight aggregate concrete, gypsum and baked earth (Kleespies, 1994, CSTB, 2007, Utz, 2004, Bourgès, 2003, Hall et al., 2009, Volhard and Röhlen, 2009, NF EN 1745 :2002).

4 MECHANICAL PROPERTIES

4.1 Experimental precautions for the uniaxial compressive test

The main mechanical property of earth that is of interest to builders is its uniaxial compressive strength. To measure it, there are many available testing procedures which do not, unfortunately, lead to the same results for the same types of materials (Morel et al., 2007, Fontaine, 2004). In most cases, experimental conditions influence the results and it is not the intrinsic compressive strength of the material that is being measured. Thus, these values cannot be used in a comparative manner.

The following precautions must be taken in order to properly measure the uniaxial compressive strength of earth (Morel et al., 2007, P'kla, 2002, Walker, 2004, Olivier et al., 1997, Fontaine, 2004) :

- Choose sample dimensions greater than 5 times the size of larger particles.
- Choose an aspect ratio between 1.5 and 2.
- Obtain homogeneous samples.
- Let the samples stabilize in the desired hygrothermal conditions.
- Coat the samples with a material as rigid as earth (a fine earth mortar, for example) in order to obtain smooth and parallel surfaces.
- Use a ball joint above the top plate of the press if the surfaces are not perfectly parallel.
- Lubricate the contact between the sample and the press plates to reduce friction.

To measure the constitutive law and the elastic modulus of the specimens, care must be taken to measure the strain in the middle of the samples (using strain gauges for example)

to avoid edge effects and the deformation caused by an anti-friction systems (Mollion, 2009).

4.2 Elastic modulus

Young's modulus for earth is difficult to measure from a compression test. Its determination requires a sufficiently precise local strain measurement. It is therefore very difficult to find written sources with reliable values of the elastic modulus of earth.

If surface roughness is imperfect, we can see a phase in which the curve increases progressively at the beginning of the testing, which corresponds to the crushing of surface ridges (Bui, 2008, Kouakou and Morel, 2009). This phase is not characteristic of the material and hides the elastic behavior of the original material.

To our knowledge, the only study that provides reliable measurements of the elastic modulus based on compression tests is that of Mollion, in which a measuring device adapted to strain measurement is used: three strain gauges placed around the sample measure the deformation in the middle third of the specimen (Mollion, 2009).

Other authors measure the elastic modulus using other techniques based on the measure of the resonance frequencies of specimens (Fontaine, 2004), or the speed of propagation of ultrasound (Bourgès, 2003).

According to data from these studies, Young's modulus for raw earth is between 1 and 5.5 GPa. It gets higher depending on how low the porosity and moisture content are, and on how high the clay content and specific surface area are. However, the relationship between the composition of the earth, its microstructure and its elastic modulus is not clearly established.

The recommended modulus values vary but always lie below 1 GPa (Walker, 2001, Walker et al., 2005, NZS 4297 :1998, Maniatidis and Walker, 2003). This modulus lacks a clear definition : how to measure it? Is the real Young's modulus of interest to builders, or do they just need an apparent modulus measured under certain conditions of stress?

4.3 Uniaxial compressive strength

Standards often require testing protocols that do not measure the intrinsic strength of the material: the measure is partly influenced by the test devices. This is due in part to the fact that testing procedures for earth materials are based on standard tests for cement concretes or fired clay bricks, while the mechanical properties of these materials are very different.

We have listed the most reliable results. The compressive strength of earth viable for construction can vary between 0.4 and 5 MPa. For rammed earth, the values are narrower: 0.5 to 3 MPa, the most common value being about 1.5 MPa (Azeredo, 2005, Barras, 2010, Bui, 2008, Bullen and Boyce, 1991, Fontaine, 2004, Hakimi et al., 1996, Jaquin et al., 2009, Kouakou and Morel, 2009, Maniatidis et al., 2007, Maniatidis and Walker, 2008, Mollion, 2009, Morel et al., 2003, Olivier, 1994, P’kla, 2002, P’kla et al., 2003).

The following parameters improve compressive strength : a high density, a low water content, a high clay and silt content, a high specific surface area of the clays, good homogeneity, small grains.

Based on the present state of knowledge, it is not possible to predict the compressive strength of a given soil without making experimental tests. Knowing the density, water content or clay content of earth is not enough. Many other parameters are involved in the mechanisms of cohesion of earth, which determine its strength. The relationship between the microstructure of earth and its macroscopic mechanical properties is very complex.

4.4 Tensile strength

Tensile strength, like shear strength (for which we could find no values in the scientific literature) are considered of minor importance as compared to compressive strength in the field of construction, because earth is stressed in compression. It can be measured by indirect tests such as split testing and the three point bending flexural test.

The few values identified show that earth has a tensile strength of about 0.1 to 0.5 MPa (Bahar et al., 2004, Hakimi et al., 1996, Jaquin et al., 2009, Morel et al., 2003, Olivier, 1994, P'kla et al., 2000, P'kla et al., 2003).

5 THERMAL PROPERTIES

5.1 Thermal inertia

Inertia is the ability to store heat and release it slowly. It allows to shift variations in temperature inside the house from the outside, and to cushion temperature changes. It depends primarily on the thermal mass of materials: the higher this capacity, the more the material may provide inertia to the building.

Another phenomenon may contribute to the thermal inertia of a wall: the latent inertia caused by the evaporation and condensation of water inside the wall. This property, specific to hygroscopic porous materials, such as earth, makes it a natural phase change material.

Heat capacity, c, is expressed in J/kg.K. It is connected to the volumetric heat capacity C in J/m3.K by the relation C = c.ρ, where ρ is the mass density of earth.

Earth's heat capacity c varies from 600 to 1000 J/kg.K with a mean value of 800 J/kg.K at 20℃ (Laurent et al., 1984, Laurent, 1986, Goodhew et al., 2000, Goodhew and Allbrook, 2005, Hutcheon and Ball, 1949, Hill, 1993, Delgado and Guerrero, 2006, Wessling, 1974, Volhard, 2008, NF EN 1745 :2002).

For an earth-straw composite, x being the amount of straw, the heat capacity is :

$$c = (1-x).c_{earth} + x.c_{straw}$$

Similarly, the heat capacity of earth depends on its moisture content following a linear relationship:

$$C(\theta) = C_{dry} + \theta.C_{w}$$

with θ being the volumetric water content, and C_w = 4.18E6 J / m³. K.

In addition to the intrinsic heat capacity of the material, there is the contribution due to phase change of the water contained in the material: the evaporation of water causes

cooling and the condensation causes warming. The energy exchanged represents the latent heat of vaporization of water, which is of about 2400 kJ/kg (Kimura, 1988).

5.2 Thermal conductivity

Thermal conductivity λ indicates the amount of heat (in W) that goes through an area of one sq meter/one meter thickness when its interior and exterior faces differ in temperature by one Kelvin. It is expressed in W/m.K. The lower λ is, the more the material is insulating. Materials with $\lambda < 0.065$ W/m.K are considered insulating.

.

Earth is a porous, unsaturated material. Heat transfer is related to several mechanisms: conduction in the solid, liquid and gas phases, convection, radiation, evaporation / condensation. To define the conductivity in such a material is complex. Apparent conductivity is the value of conductivity reached by measure, which results from the combination of all the mechanisms mentioned above. The equivalent conductivity is the conductivity value of a homogeneous material equivalent to the considered material, which would have the same macroscopic thermal behavior.

ρ (kg/m3)	500	1000	1500	1800	2000	2200
λ (W/mK)	0.2	0.3	0.6	1	1.2	1.5

Tab. 2 – Mean values of thermal conductivity for earthen materials.

Property	**Unit**	**Compacted earth**	**Mold earth**	**Fibred earth**
Clay content	%	5 - 30	20 - 40	
Plasticity index *PI*	%	5 - 30	15 - 35	
Initial water content w_{ini}	%	5 - 15	15 - 35	
Dry density *ρ*	kg/m^3	1600 - 2200 *(1700 - 2200)*	1200 - 2100 *(1200 - 1700 for adobe)*	300 - 1200 *(600 - 800)*
Ambient water content *w*	%	0 - 5%		
Drying shrinkage	%	1 - 3 *(0.02 – 0.1 for CEBs, 0.1 - 0.2 for rammed earth)*	1 - 20 *(0.02 – 0.1 for adobe)*	proche de 0
Water vapour resistance factor *µ*		5 - 13		
Young Modulus *E*	GPa	1.0 - 5.5 *(0.7 à 7.0 for cement stabilized earth)*		< 1.0
Uniaxial compressive strength *Rc*	MPa	0.4 - 3.0 *(2.0)*	0.4 - 5.0	
Tensile strength *Rt*	MPa	0.1 - 0.5 *(0.5 - 1.0 for rammed earth and CEBs)*		
Massic thermal capacity *c*	J/kg.K	600 - 1000 *(~ 850)*		
Volumic thermal capacity *C*	$kJ/m^3.K$	960 - 2200	720 - 2100	180 - 1200
Thermal conductivity *λ*	W/m.K	0,5 - 1,7 *(0,81 - 0,93)*	0,3 - 1,5 *(0,46 - 0,81)*	0,1 - 0,3 *(0,1 - 0,45)*

Tab. 3 – Synthesis of the main properties of earthen materials for construction.

The thermal conductivity of dry earth depends primarily on its density and porosity. It varies between 1.5 W/m.K for dense earth (2200 kg/m3), and can drop to 0.10 W/m.K for mixtures of earth and hemp or earth and straw (500 kg/m3). Average values for several densities are shown in Table 2 (Boussaid et al., 2001, CSTB, 2007, Goodhew et al., 2000, Goodhew and Griffiths, 2005, Kleespies, 1994, Hutcheon, 1949, Laurent et al., 1984, Laurent, 1987, Maniatidis et al., 2007, Ola, 1987, Wibart, 2010).

Conductivity increases with water content. For earth of about 1800 kg/m3 and suitable for rammed earth construction, it can vary from 1 to 1.2 W/m.K when the water content varies from 0 to 2%. For the same difference in moisture content, the change in conductivity can be more or less strong depending on the type of soil: not all earths have the same sensitivity to water. Earth by itself is not a good insulator, but when mixed with plant fibers and with a sufficient thickness, it can be used for the insulation of a building.

6 CONCLUSIONS

In conclusion from this overview, there is little reliable experimental data on the properties of raw earth for construction. This data is very fragmented as it often deals with one type of earth and focuses on only a few properties.

The main properties of raw earth updated through this review are summarized in Table 3 for the three main types of earth implementation for construction: compacted earth, mold earth and earth with added fibres. The values given in the reference (Houben and Guillaud, 1989) are recalled in parentheses for comparison.

Bibliography

Azeredo, G.A. (2005). Mise au point de procédures d'essais mécaniques sur mortiers de terre : application à l'étude de leur rhéologie. PhD Thesis, Lyon: INSA-Lyon, 356 p.

Bahar, R., Benazzoug, M., Kenai, S. (2004). Performance of compacted cement-stabilised soil. Cement Concrete Comp 26, N°7, 811 – 820.

Barras, C. (2010). Contribution à l'élaboration d'un mélange terre-chanvre. Internship report. Master, Lyon: ENTPE.

Bouhicha, M., Aouissi, F., Kenai, S. (2005). Performance of composite soil reinforced with barley straw. Cement Concrete Comp 27, 617 - 621.

Bourgès, A. (2003). Study on the physical-mechanical properties on artificial adobe and determination of the water influence. Internal report of TERRA Project.

Boussaid S., El Bakkouri A., Ezbakhe H., Ajzoul T., El Bouardi A. (2001). Comportement thermique de la terre stabilisée au ciment. Revue française de génie civil, Vol. 5, N°4, 505 - 515.

Bui, Q-B. (2008). Stabilité des structures en pisé: Durabilité, caractéristiques mécaniques. PhD Thesis, Lyon : INSA-Lyon, 250 p.

Bullen, F, Boyce, B. (1991). Strength and durability of rammed earth walls for domestic and commercial construction. Proc Ninth Asian Regional Conference on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Bangkok, International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences & Geomechanics Abstracts, 209 - 212.

CSTB (2007). Analyse des Caractéristiques des Systèmes Constructifs Non Industrialisés. CSTB report.

Degirmenci, N. (2008). The using of waste phosphogypsum and natural gypsum in adobe stabilization. Constr Build Mater 22 [6], 1220 – 1224.

Delgado, M.C.J., Guerrero, I.C. (2006). Earth building in Spain. Constr Build Mater 20 [9], 679 - 690.

Eckermann, W., Röhlen, U., Ziegert, C. (2007). Auswirkungen von Lehmbaustoffen auf das Raumklima. 0, Venzmer, H.: Europäischer Sanierungskalender 2008 Beuth Verlag.
Fontaine, L. (2004), Cohésion et comportement mécanique de la terre comme matériau de construction. DPEA Report, Lyon : INSA-Lyon, 115p.
Fontaine, L., Anger, R. (2009), Bâtir en terre. Ed. Belin, 224p.
Goodhew, S., Griffiths, R., Watson, L., Short, D. (2000). Some preliminary studies of the thermal properties of Devon cob walls. Terra 2000, Proc 8th Inter Conf on the study and conservation of earthen architecture, Torquay, Devon, UK, May 2000, 139 - 143.
Goodhew, S., Griffiths R. (2005). Sustainable earth walls to meet the building regulations. Energ Buildings 37, 451 - 459.
Gray, C.W., Allbrook, R. (2002). Relationships between shrinkage indices and soil properties in some New Zealand soils. Geoderma 108, 287 - 299.
Hakimi, A., Yamani, N., Ouissi, H. (1996). Rapport: Résultats d'essais de résistance mécanique sur échantillon de terre comprimée. Mater Struct 29, 600 - 608.
Hall, M., Djerbib, Y. (2004). Rammed earth sample production: context, recommendations and consistency. Constr Build Mater 18 [4], 281 - 286.
Hall, M., Allinson, D. (2009). Analysis of the hygrothermal functional properties of stabilised rammed earth materials. Build Environ 44 [9], 1935 - 1942.
Heath, A., Walker, P., Fourie, C., Lawrence, M. (2009). Compressive strength of extruded unfired clay masonry units. Proc. ICE - Construction Materials 162 [3], pp.105-112.
Hill, J.K. (1993). Heat flow through adobe walls – part 1. EBANZ Newsletter.
Holl, H.G., Ziegert, C. (2002). Vergleichende Untersuchungen zum Sorptionsverhalten von Werktrockenmörteln. Tagungsband der Internationalen Fachtagung zum Bauen mit Lehm, 19-21 April 2002, Berlin. Frauenhofer IRB Verlag.
Houben, H. and Guillaud, H. (1989). Traité de construction en terre CRAterre, Ed. Parenthèses, Marseille (3° éd. 2006).
Hutcheon, N.B. and Ball, W.H. (1949). Thermal conductivity of rammed earth. Report, Housing Research Committee of the College of Engineering, University of Saskatchewan.
Jaquin, P. A., Augarde, C. E., Gallipoli, D., Toll, D.G. (2009). The strength of rammed earth materials. Geotechnique 59 [5], 487 - 490.
Kimura, K. (1988). Passive cooling effect of a massive vernacular house examined by field measurements under summer conditions in Japan. Proc. 6th International PLEA Conf., Porto, 765 - 779.
Kleespies, T., Huber, A.L. (1994). Wärmeschutz und Feuchteverhalten von Lehmbaustoffen, Solararchitektur, Forschungsgruppe Lehmbau.
Kouakou, C.H., Morel, J.C. (2009). Strength and elasto-plastic properties of non-industrial building materials manufactured with clay as a natural binder. Appl Clay Sci 44 [1-2], 27 - 34.
Laurent, J-P., Quenard, D., Sallée, H. (1984). Caractérisation thermique du matériau terre. Actes de colloques – Modernité de la construction en terre, octobre 1984, 67 - 88.
Laurent, J-P. (1986). Contribution à la caractérisation thermique des milieux poreux granulaires : optimisation d'outils de mesure « in-situ » des paramètres thermiques, application à l'étude des propriétés thermiques du matériau terre. PhD Thesis, Grenoble : INPG, 226 p.
Laurent, J-P. (1987). Propriétés thermiques du matériau terre. Cahiers du CSTB 279 [2156].
Maniatidis, V., Walker, P.J. (2003). A review of rammed earth construction. Report for DTi Partners in Innovation Project 'Developing Rammed Earth for UK Housing'. Natural Building Technology Group, University of Bath, Bath.

Maniatidis, V., Walker, P., Heath, A., Hayward, S. (2007). Mechanical and thermal characteristics of rammed earth. B.V. Venkatarama Reddy, Monto Mani, Inter.l Symp. Earthen Structures, 22-24 August 2007, Bangalore, India, 205 - 211.
Maniatidis, V., Walker, P.J. (2008). Structural capacity of rammed earth in compression. J Mater Civil Eng, 20 [3], 230 - 238.
Mollion, V. (2009), Etude du comportement mécanique du pisé. Internship report. Master, Lyon: ENTPE, 115 p.
Morel, J-C., P'kla, A., Di Benedetto, H. (2003). Essai in situ sur blocs de terre comprimée, Interprétation en compression ou traction de l'essai de flexion en trois points. Revue française de génie civil 7 [2], 221 - 237.
Morel, J-C., Pkla, A., Walker, P. (2007). Compressive strength testing of compressed earth blocks. Constr Build Mater 21 [2], 303 - 309.
Mueller, U., Simon, S. (2002). Preliminary Tests and Experiments on Adobe Mixtures. Internal report of TERRA project, Getty Conservation Institute, 12 p.
Ola, S.A. (1987). Thermal conductivity of compressed lateritic soil blocks. 9th regional conf. for Africa on Soil Mechanics and Foundation Engineering, Lagos, sept.1987, 41-48.
Olivier, M. (1994). Le matériau terre, compactage, comportement, application aux structures en blocs de terre. PhD Thesis, Lyon : INSA-Lyon.
Olivier, M., Mesbah, A., El Gharbi, Z., Morel, J-C. (1997). Mode opératoire pour la réalisation d'essais de résistance sur blocs de terre comprimée. Materials and Structures, Vol. 30, 515 – 517.
P'kla, A. (2002). Caractérisation en compression simple des blocs de terre comprimée (BTC) : application aux maçonneries "BTC-Mortier de terre". PhD Thesis. Lyon : INSA Lyon, 242 p.
P’kla, A., Mesbah, A., Rigassi, V., Morel, J.C. (2003). Comparaison de méthodes d'essais de mesures des caractéristiques mécaniques des mortiers de terre. Mater Struct 36, 108 - 117.
Robiquet, P. (1983). Un nouvel essai de retrait – Facteurs influençant le phénomène de retrait. PhD Thesis, Paris : ENPC, 107 p.
Smith, C.W., Hadas, A., Dan, J., Koyumdjisky, H. (1985). Shrinkage and Atterberg limits in relation to other properties of principal soil types in Israel. Geoderma 35 [1], 47 - 65.
Utz, R. (2004). Stabilisation of loess clay syrfaces in the archeological excavations at the example of the Terracotta army of Qin Shihuangdi. PhD Thesis, München: Ludwig-Maximilian University, 168 p.
Vega, P., Juan, A., Guerra, M.I., Morán, J.M., Aguado, P.J., Llamas, B. (2011). Mechanical characterisation of traditional adobes from the north of Spain. Constr Build Mater 25, 3020 - 3023.
Volhard, F. (2008). Leichtlehmbau – Alter Baustoff – neue Technik, 6. Auflage, C.F. Müller, 146 p.
Volhard, F., Röhlen, U. (2009). Lehmbau Regeln. Begriffe – Baustoffe – Bauteile. 3, überarbeitete Auflage Dachverband Lehm e.V. (Hrsg.).
Walker, P., Stace, T. (1997). Properties of some cement stabilised compressed earth blocks and mortars. Mater Struct 30, 545 - 551.
Walker, P. (2001). The Australian earth building handbook. Standards Australia.
Walker, P.J. (2004). Strength and erosion characteristics of earth blocks and earth block masonry. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 16, N°5, 497 - 506.
Walker, P., Keable, R., Martin, J., Maniatidis, V. (2005). Rammed Earth : Design and Construction Guidelines. BRE Bookshop, Watford.
Wessling, F.C. (1974). Thermal energy storage in adobe and in stone structures. ASME Publications.

ANNEXE 24

article pour les rencontres de l'AUGC à Cachan

Comportement de murs en pisé soumis à une compression localisée

T.T.Bui[1], S. Maximilien[2], R. Anger[3], A. Limam[1]

[1] *LGCIE, 34 Avenue des Arts, Université de Lyon, INSA de Lyon*
69621 Villeurbanne Cedex
tan-trung.bui@insa-lyon.fr
ali.limam@insa-lyon.fr
[2] *MATEIS, 7, Avenue Jean Capelle, Université de Lyon, INSA-Lyon,*
69621 Villeurbanne
sandrine.maximilien@insa-lyon.fr
[3] *CRATERRE, 60, avenue de Constantine, Université de CRATERRE, Université de Grenoble, ENSAGrenoble, 38036 Grenoble*
romain.anger@grenoble.archi.fr

RÉSUMÉ. *La construction en terre crue, grâce à un excellent bilan carbone, à une disponibilité immédiate ne nécessitant pas de moyens lourds quant à son exploitation, et enfin à son caractère recyclable quasi à l'infini, est certainement un mode constructif appelé à se redévelopper. Pourtant il existe peu d'études consacrées à la caractérisation du comportement mécanique de structures en terre crue, ce qui est un frein à ce développement. L'objectif de cette étude est de caractériser le comportement mécanique de murs en pisé soumis à une compression localisée. Le pisé est un système constructif mis en œuvre par compactage de la terre crue en plusieurs couches successives dans un coffrage. Deux murs identiques ont été réalisés. Après séchage, ces murs ont été soumis au chargement mécanique. Une instrumentation à l'aide de capteurs LVDT et de force, ainsi que la stéréovision nous ont permis d'appréhender les différentes phases du comportement. Les comportements observés aux niveaux local et global, le mode de rupture et la capacité portante associée, sont parfaitement reproductibles sur les deux murs. Parallèlement à ces essais, une simulation numérique a été menée par la méthode des éléments finis. Une assez bonne corrélation est obtenue avec les résultats expérimentaux.*

ABSTRACT. *Due to its excellent carbon footprint, an immediate availability which does not require heavy equipment for its exploitation, and also its quasi-infinite recyclability, earthen construction is certainly a building technique with a promising new future. However there are few studies on the characterization of the mechanical behaviour of earthen structures, which is an obstacle to its development. The aim of this study is to characterize the mechanical behaviour of rammed earth walls subjected to a localized compression. Rammed earth is a constructive system implemented by compacting raw earth in successive layers in a mould. Two identical walls were built. After drying, these walls were subjected to a mechanical load.*

The different phases of the walls behaviour were recorded using LVDT and load sensors as well as stereovision. The behaviour observed at the local and global levels, the failure mode and the correspondent bearing capacity are reproducible on both walls. At the same time, numerical simulation was carried out by the finite element method. A fairly good correlation is obtained with experimental results.

MOTS-CLÉS : *terre crue, pisé, expérimentation, comportement mécanique, compression localisée, simulation numérique*

KEYWORDS : *earthen construction, rammed earth, experimentation, mechanical behaviour, localized compression, numerical simulation*

---

1. Introduction

La construction en terre crue, grâce à un excellent bilan carbone, à une disponibilité immédiate ne nécessitant pas de moyens lourds quant à son exploitation, et enfin à son caractère recyclable quasi à l'infini, est certainement un mode constructif appelé à se développer. Bien qu'il n'existe pas encore d'étude chiffrée complète permettant de comparer l'énergie grise des constructions en fonction des matériaux, la terre peut donc avantageusement remplacer les constructions en béton de ciment dans de nombreux cas, tout particulièrement pour les habitations individuelles et de faible hauteur ANGER [ANG 11]. Développer ce mode de construction constitue donc un enjeu environnemental majeur. Parmi les nombreuses techniques constructives dédiées au matériau terre, l'adobe ou le pisé sont les deux méthodes les plus utilisées aujourd'hui. L'adobe consiste à utiliser des briques de terre crue, moulées et séchées au soleil, assemblées avec ou sans liant dans les joints. Le pisé est un système constructif mis en œuvre par compactage de la terre crue dans un coffrage. La structure ainsi obtenue se compose de plusieurs lits compactés manuellement ou mécaniquement. Les études récentes concernant les structures en pisé se concentrent sur les aspects thermique, hydrique (teneur en eau, séchage), ou mécanique, en se focalisant sur la résistance à la compression, la charge étant uniformément répartie. En revanche, le comportement mécanique (capacité portante et modes de rupture) de murs en pisé soumis à une compression localisée (chargement concentré) qui engendre un couplage compression cisaillement est rarement abordé dans la littérature. L'objectif de cette étude est de caractériser le comportement mécanique de murs en pisé soumis à ce type de sollicitation.

2. Matériaux

Le matériau utilisé pour notre étude est un mélange de terre à pisé, de sable 0/4 et de gravier 4/11. La terre à pisé est une terre de la région Rhône Alpes couramment utilisée par notre partenaire la société Caracol. La teneur en argile, mesurée par l'essai au bleu de méthylène sur la fraction fine de la terre (<80 μm) est de 14,5g/kg. La formulation du matériau correspond à un mélange de 50% de terre à pisé, 30% de gravier 4/11 et 20% de sable 0/4 (en masse de matériau sec). Ces valeurs ont été calculées en utilisant le modèle d'empilement Andreasen afin d'obtenir une compacité optimale. L'eau de gâchage est ajoutée jusqu'à la

consistance désirée, déterminée par l'expérience des artisans qui utilise le test de la « boulette de terre » (la boulette, formée dans le creux de la main, doit se casser en 4 ou 5 morceaux suite à une chute de 1,50m).

Des éprouvettes cylindriques ϕ11-h22 cm ont été réalisées dans des moules métalliques, en six couches compactées au fouloir pneumatique. Pour les essais de compression, les éprouvettes ont été surfacées à l'aide d'un mélange adapté de fines argilo-calcaires et de plâtre.

Les essais de compression simple sur les éprouvettes cylindriques ϕ11-h22 cm ont donné une résistance à la compression moyenne (3 éprouvettes) de 2,0MPa avec un écart type faible. Le module d'élasticité a une valeur de 500MPa. Les essais de traction par fendage ont donné une résistance en traction moyenne de 0,2MPa (6 éprouvettes testées, écart-type : 0,03 MPa).



Figure 1. (*a) Essai en compression ; (b) Essai de traction par fendage.*

3. Caractérisation mécanique des murs

3.1 Description des essais

Les murs sont réalisés avec le mélange décrit dans la partie 2. Deux murs en pisé de dimensions de 1m×1m×0,3m ont été réalisés par compactage au fouloir pneumatiques : 3 passages pour chaque couche de 20 cm (non tassée). La photo de la Figure 2 présente les deux murs de pisé, comprenant 7 couches.

Les murs ont été soumis à une compression locale. Le choix de ce type de chargement a été motivé par le fait qu'il apportait plus d'informations qu'un chargement uniformément réparti (prise en compte du cisaillement), il peut représenter la situation d'une poutre prenant appui sur ce mur. Un chargement quasi-statique est appliqué par un vérin hydraulique d'une capacité maximale de 200 tonnes sur une surface de 30x30 cm^2 centrée sur la longueur du mur. Le surfaçage est assuré par une couche de mortier sur lequel la charge est appliquée. Afin d'éviter la pénétration de l'eau dans le pisé, un film plastique est placé à l'interface mortier/mur.



Figure 2. *Les deux murs de pisé compactés.*

Les déplacements sont mesurés à l'aide de cinq capteurs LVDT positionnés sur le mur (deux capteurs verticaux, deux capteurs latéraux et un capteur hors plan du mur) (Figure 3), un capteur de force permet de suivre le chargement. Un système de stéréovision est placé face au mur afin de suivre la déformation de cette surface, dans les trois directions, lors du chargement. Deux caméras ALLIED Vision Technologies de 4 MPixels sont utilisées pour l'acquisition 3D (Figure 3). Le principe consiste à enregistrer les déplacements de mouchetis de peinture noire projetée sur la surface du mur préalablement blanchie à la chaux.

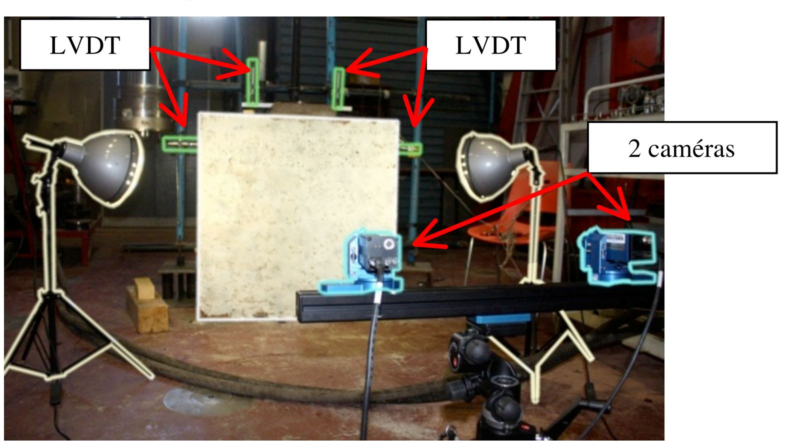


Figure 3. *Banc d'essai*

Les essais mécaniques ont été effectués après 150 jours de séchage des murs, stockés à température ambiante dans le hall d'essais. Les murs ont alors une teneur en eau stabilisée, de 1,70 % en masse, au moment des essais.

3.2 Résultats expérimentaux

Les deux essais sont menés dans le but de caractériser la capacité portante et les modes de rupture dans le cas précis du chargement plan. Les courbes charge/flèche

obtenues pour les deux essais (Figure 4) présentent une réponse sous sollicitation très reproductible. Une première phase montre un comportement quasi-linéaire jusqu'à une intensité de force de 4200 daN (mur 1) et 4500 daN (mur 2), seuil qui représente le début de la fissuration. Une redistribution des efforts permet l'accroissement de la charge jusqu'à atteindre la rupture (phase 2). La valeur moyenne de la force maximale atteinte lors des deux essais est de 11000 daN, associée à un déplacement vertical de la zone centrale du mur de 4,5 mm. Le comportement postcritique (phase 3) conduit à la chute de la capacité portante.

Deux types de fissures ont été observés de façon reproductible sur les deux murs (Figure 5) : tout d'abord les fissures verticales, caractéristiques de la sollicitation en compression. Ces fissures apparaissent dans la partie centrale du mur. Le deuxième type de fissures, diagonales, rayonnent sur la partie inférieure jusqu'aux coins inférieurs des murs, traduisant l'effet du cisaillement. Ces fissures traversent les lits des couches compactées, il n'y a aucune bifurcation des fissures le long des couches. Cette observation joue un rôle important pour l'hypothèse utilisée dans la modélisation (3.3).

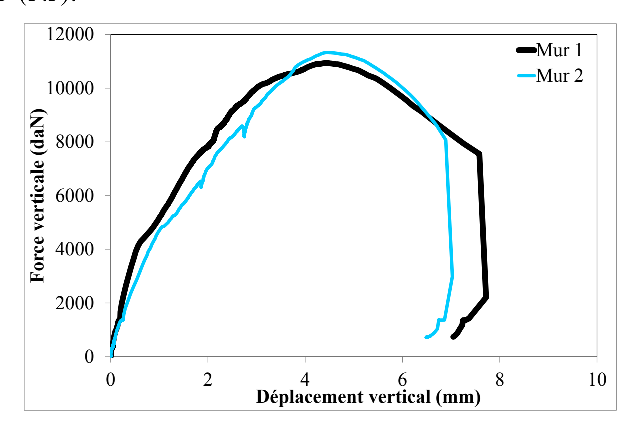


Figure 4. *Courbes de déplacement vertical/force pour deux murs.*

Deux types de fissures ont été observés de façon reproductible sur les deux murs (Figure 5) : tout d'abord les fissures verticales, caractéristiques de la sollicitation en compression. Ces fissures apparaissent dans la partie centrale du mur. Le deuxième type de fissures, diagonales, rayonnent sur la partie inférieure jusqu'aux coins inférieurs des murs, traduisant l'effet du cisaillement. Ces fissures traversent les lits des couches compactées, il n'y a aucune bifurcation des fissures le long des couches. Cette observation joue un rôle important pour l'hypothèse utilisée dans la modélisation (3.3).

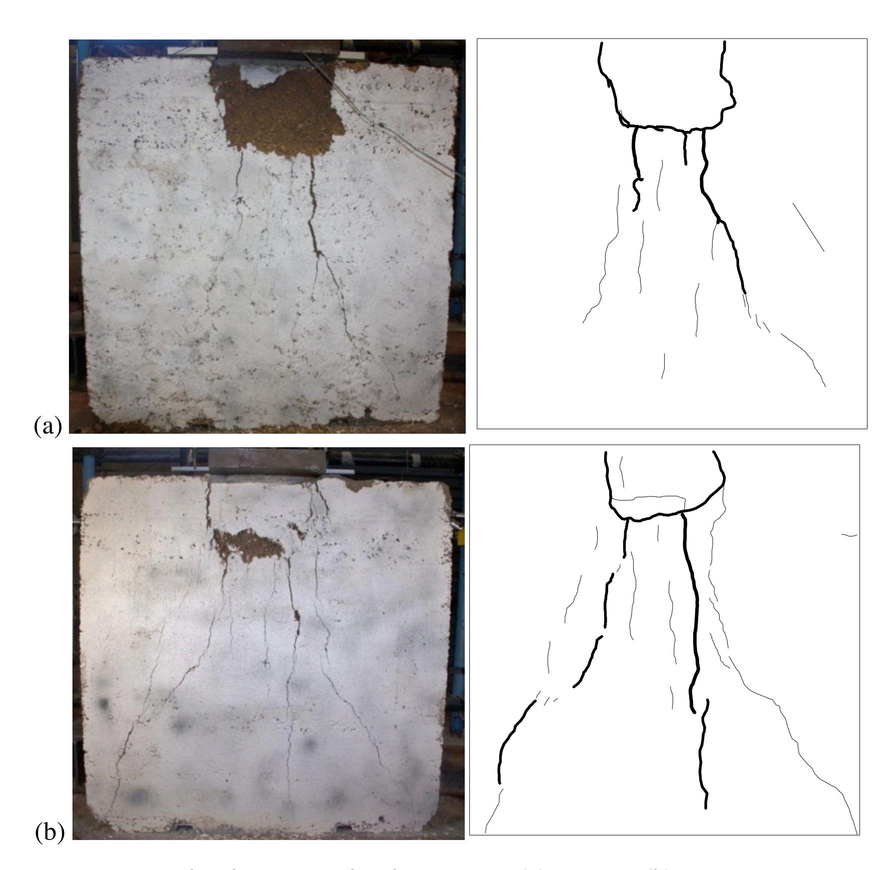


Figure 5. *Modes de rupture des deux murs : (a) Mur 1 ; (b) Mur 2.*

La synchronisation entre les images enregistrées et les mesures de déplacements et de force nous permet de visualiser la rupture des murs lors du chargement (Figure 6). La fissure est présentée en observant les iso-valeurs de la déformation horizontale ε_{xx} sur la surface du mur. Au début de la fissuration, on observe la fissure verticale correspondant au point P1 de la courbe charge/flèche. La deuxième phase montre une chute légère de la rigidité, la fissure verticale continue de se développer et de se propager dans la zone centrale (points P2 et P3 de la courbe charge/flèche). La troisième phase montre une chute de la capacité portante, la propagation des fissures en diagonale vers les deux coins inférieurs du mur confirme la dominance de l'effet au cisaillement à la charge ultime de la structure (point P4).

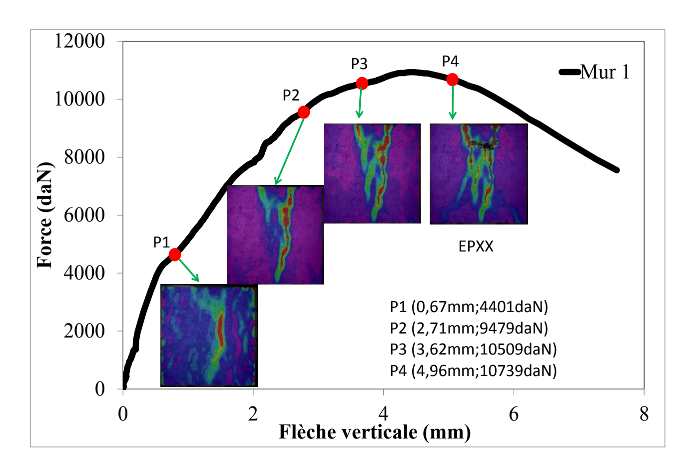


Figure 6. *Résultats obtenus par la méthode de corrélation d'images.*

3.3 Résultats numériques

La modélisation du mur est menée par la méthode des éléments finis à l'aide du logiciel CAST3M développé par le CEA. Un modèle d'endommagement isotrope de MAZARS [MAZ 86] validé pour les structures en béton est utilisé. Le modèle de comportement de MAZARS est un modèle robuste, basé sur la mécanique de l'endommagement, qui permet de définir la diminution de la rigidité du matériau sous l'effet de la création de microfissures dans le béton. Il s'appuie sur une seule variable interne scalaire D, décrivant l'endommagement identique lors d'un chargement de traction ou de compression. Cependant, l'évolution de l'endommagement est différentiée suivant le signe de la sollicitation et modélisée par deux variables internes scalaires pour prendre en compte de façon différenciée les endommagements en traction et en compression. On considère que le mur est isotrope et monolithique. Cette hypothèse ne prend pas en compte les interactions particulières entre les couches. La modélisation est dans deux dimensions de contrainte plane. Les éléments QUA4 de taille 20mm×20mm avec quatre points de Gausse sont utilisés.

A partir des caractéristiques physiques du matériau reportées dans le tableau 1, la procédure IDENTI dans le logiciel CAST3M permet de déterminer les paramètres correspondant au modèle de MAZARS :

Tableau 1 : Caractéristiques du matériau

E (MPa)	ν	σ_t (MPa)	σ_t^{res} (MPa)	FRAG	σ_c (MPa)	ε_{cs}	β
500	0,2	0,19	$\sigma_t/8$	0,00076	2	$5*\sigma_c/E$	1,01

E : Module d'élasticité initial — ν : Coefficient dePoisson

σ_t: Contrainte limite en traction — σ_t^{res}: Contrainte résiduelle en traction

FRAG: Indice de fragilité compris entre 0 et 1

σ_c: Contrainte limite en compression
ε_{cs}: La déformation correspondant à cette limite
β : Correction pour le cisaillement.

La courbe obtenue via la simulation numérique à l'aide du code CAST3M et les courbes obtenues expérimentalement sont décrites sur la Figure 7. La rigidité initiale obtenue numériquement est quasi-identique à celle constatée sur les essais. Le seuil de force qui représente le début de fissuration observé expérimentalement n'est pas trouvé dans la simulation numérique. Par contre, une intensité de charge de l'ordre de 11000 daN à la rupture corrobore les résultats expérimentaux.

Le faciès de fissuration obtenu par le modèle numérique est similaire à celui observé pour l'essai (Figure 8). Les principales fissures traduisent bien deux types de rupture : les fissures verticales centrales du mur et les fissures inclinées caractéristiques de l'effet de cisaillement.

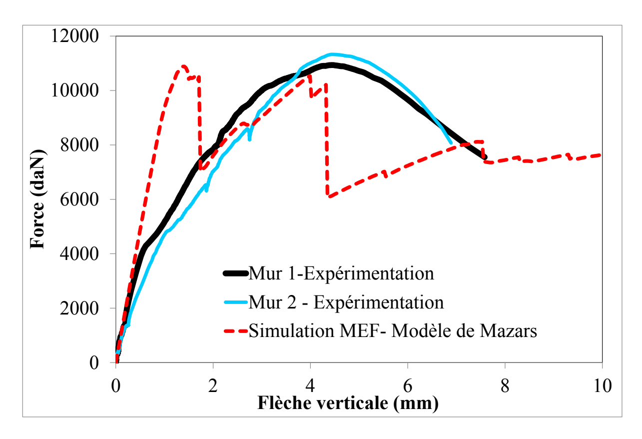


Figure 7. *Courbes charge/flèche : comparaison essai/calcul.*

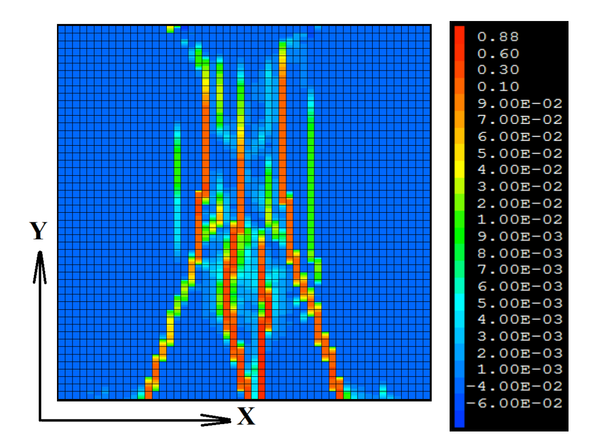


Figure 8. *Iso-valeurs de déformation horizontale* ε_{xx} *obtenue numériquement (correspondant à un déplacement vertical de 9 mm).*

4. Conclusion et perspectives

Cette première étude a permis de caractériser proprement le comportement mécanique d'un mur en pisé soumis à une sollicitation de compression locale.

Nous avons tout d'abord pu constater une très bonne reproductibilité entre les deux essais réalisés, aussi bien sur le mode de comportement, qui comprend trois phases distinctes, que sur les valeurs obtenues : une 1ère phase quasi linéaire jusqu'à 40% de la charge maximale ; une 2ème phase correspondant à une redistribution des efforts permettant une augmentation de la charge jusqu'à la valeur maximale, avec une diminution de la rigidité ; et enfin une 3ème phase correspondant à la chute de la capacité portante. On peut donc considérer que les essais sont réalisés à la bonne échelle, compte tenu de l'hétérogénéité du matériau. Les différentes couches de pisé ne perturbent pas le mode de propagation des fissures.

La première tentative de modélisation donne des résultats prometteurs, on retrouve la rigidité initiale de l'essai ainsi que la valeur de rupture. En revanche, on ne retrouve pas le seuil de force correspondant au début de la fissuration. L'approfondissement des résultats de la corrélation d'images nous permettra sans doute de mieux comprendre les différentes étapes du comportement, et en particulier ce point précis.

Ces travaux laissent entrevoir des perspectives intéressantes : étude de l'influence du type de terre sur le comportement du mur (teneur et type d'argile par exemple), de l'influence de la teneur en eau dans le matériau, de l'effet d'autres modes de mise en œuvre de ce matériau.

Bibliographie

[ANG 11] ANGER R. ET AL « Construire en terre, une autre voie pour loger la planète ». *Secteur privé et développment, la Revue de Proparco, Mai 2011*; 10:18-21.

[JAQ 06] JAQUIN P.A ET AL « Analysis of Historic Rammed Earth construction ». *Structural analysis of historical constructions, New Dehli* 2006; 25:1-8.

[MAZ 86] MAZARS J. « Description of micro and macroscale damage of concrete structures ». *Engineering Fracture Mechanics,* 1986; 25:729-737.

[TRU 11] TRUONG BA TAM ET AL. « Environmental clay concrete : an innovative material». *Construction in developing countries, Hanoi 2011*; 49-54.

[VAN 13] VANDAMME H. « La terre, un béton d'argile». *Pour la Science, 2013*; 423:50-56.